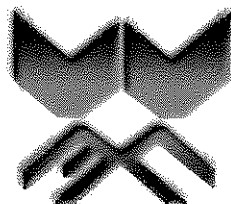


Aranda



Universidade Eduardo Mondlane

FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da geração de biogás tendo como precursor o resíduo
da indústria avícola cama de frangos.**

Monografia submetida ao Departamento de Engenharia Química como requisito
para a obtenção de grau acadêmico de Licenciatura

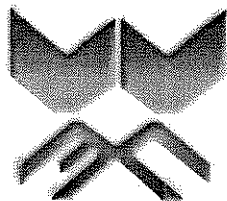
Supervisores:

*Prof. Doutor Eng.º António Cumbane
Prof. Eng.º Lucrecia Duarte Eguizaga*

Autor:

Quelune, Elcídio Mala Feliciano

Maputo, 16 de Junho de 2011



Universidade Eduardo Mondlane

FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo da geração de biogás tendo como precursor o resíduo
da indústria avícola cama de frangos.**

Monografia submetida ao Departamento de Engenharia Química como requisito
para a obtenção de grau acadêmico de Licenciatura

Supervisores:

*Prof. Doutor Eng.º António Cumbane
Prof. Eng.º Lucrecia Duarte Biquiza*

Autor:

Gaetano, Elcídio Mala Feliciano

Maputo, 16 de Junho de 2011

DEDICATÓRIA

À memória dos meus pais;

Feliciano Guelume Messobane e Delfina Julião Novela, que em vida arquitectaram o sonho que se está a concretizar, são os seus ensinamentos a placenta deste universo que a cada dia desponta, não como miragem.

À minha mãe **Maria Helena Machuza**, pela compreensão.

Aos meus irmãos, **Osvaida, Hélder e Felício**, pela fé em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida.

Agradecimento especial vai aos meus supervisores, Pr. Doutor Engº António Cumbane e Engº Lucrecio Duarte Biquiza, pelo acompanhamento, críticas e sugestões ao meu trabalho.

Agradeço a todos os docentes e funcionários da Faculdade de Engenharia, em especial aos do Departamento de Engenharia Química, que de alguma forma contribuíram para que com sucesso chegasse a esta etapa da longa caminhada na qual acompanharam-me.

Aos meus colegas do curso, em especial ao Ernesto Ubisse, ao Dilson Chidengo a Leonete Utxavo, e a Ana Mapasse pela solidariedade académica prestada, o meu muito obrigado.

Ao Engº Tomo e a todo pessoal do laboratório de solos do Departamento De Engenharia Rural da Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal, vai o meu muito obrigado.

Ao pessoal do laboratório de Engenharia de Mogambique (LEM) em especial ao Eleutério e a Amina, vai o meu muito obrigado.

Agradeço a toda minha família por todo tipo de apoio prestado durante todo este período da minha formação, serei eternamente grato.

Agradeço aos meus amigos, José Zondela, Hermenegildo Sengo e ao Ivo Lilhanga pelo caloroso ambiente proporcionado durante a infância.

Por último, a todos que duma maneira directa ou indirecta tiveram sua contribuição na realização deste trabalho, meu muito obrigado.

“..... Deus vos concedeu a inteligência e a ciência, se não para a repartirdes com vossos irmãos, para os adiantar na senda da aventura e da eterna bem-aventurança.”

Santo Agostinho.

RESUMO

O propósito deste trabalho foi fazer o estudo da geração de biogás bem como do potencial de produção de biofertilizante pela biodegradação anaeróbica tendo como precursor a cama de frangos (C.F.). Motivado por um lado: pela necessidade de dar um valor adicional a C.F. como fonte de geração de biogás e de biofertilizantes ao contrário do valor tradicionalmente atribuído (o de composto), e por outro lado: pela redução de riscos patológicos e ecológicos que esta pode originar, se o seu descarte e deposição não for controlado.

Para tal foram submetidas a biodegradação duas amostras de C.F. e uma de esterco de poedeiras, em biodigestores laboratoriais do tipo batch de 1 litro de capacidade. As condições do processo foram variando mediante os objectivos específicos do trabalho.

Foi feita a caracterização das amostras das camas de frangos e dos dejectos de poedeiras antes da biodegradação com vista a apurar a qualidade do residuo. E com vista a apurar a contribuição dos diferentes factores: a agitação, temperatura, concentração dos sólidos totais, e a relação entre o carbono e nitrogénio que afectam o processo estudado foi feita a caracterização da lama resultante do processo.

A taxa de geração de biogás foi determinada pela medição horária do volume de biogás gerado. E o potencial da cama como precursor para produção de biofertilizante, pela análise da variação dos nutrientes: Nitrogénio, fósforo, potássio, cálcio e magnésio da cama de frangos à lama resultante da biodigestão.

Embora com uma resistência à biodegradação do material celulósico da C.F., foi possível gerar biogás e biofertilizante, tendo-se obtidos os melhores resultados para a biodegradação com 30% de inóculo com o potencial de biogás gerado de $0.09 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ em 18 dias e pela biodegradação termofílica no intervalo de temperaturas de $57 - 59^\circ \text{C}$ com o potencial de biogás gerado de $0.09 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ com o tempo de retenção de 8 dias, sendo a

temperatura o factor que se evidenciou mais importante para a biodegradação C.F nas condições estudadas.

A grande variabilidade do volume de biogás gerado diariamente aliado a resistência do material celulósico à biodegradação, foi elucidada por modelos matemáticos (dependência do volume gerado de biogás com o tempo) que consistiram em equações polinomiais de 4º e 5º grau.

Para a continuação deste estudo, recomenda-se que se faça o estudo da interacção dos diferentes factores estudados que influenciam a biodegradação, para a optimização do processo de geração de biogás na base da C.F.

Palavras-chaves: Cama de frangos, Biodegradação anaeróbica, biogás.

Dedicatória.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iv
Índice.....	vi
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	x
Simbologia.....	xi
Nomenclatura.....	xiv
Capítulo I: Introdução	
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objectivo.....	2
1.2. Metodologia.....	2
Capítulo II: Revisão da literatura e Enquadramento teórico	
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. Cama de frangos.....	5
2.2. Biogás.....	6
2.2.1. Gênese e desenvolvimento.....	6
2.2.2. Propriedades do biogás.....	8
2.2.3. Manuseamento e uso.....	9
2.3. Biofertilizante.....	10
2.4. Bioconversão metânica.....	11
2.5. Factores que afectam a biodegradação anaeróbica.....	13
2.5.1. Temperatura.....	14
2.5.2. Agitação.....	16
2.5.3. pH.....	17
2.5.4. Tempo de retenção.....	17
2.5.5. Relação C/N.....	18

19	2.5.6. Toxicidade.....
19	2.6. Reactores de biodegradação anaeróbica.....
19	2.6.1. Tipos de reactores de biodegradação anaeróbica.....
Capítulo III: Investigação Laboratorial	
22	3. INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL.....
24	3.1. Determinação das características físicas do resíduo antes e depois da biodegradação.....
26	3.2. Determinação de características químicas
27	3.3. Poder Fertilizante.....
29	3.4. Determinação da taxa de geração de gás.....
32	3.5. Cinética das Reacções.....
Capítulo IV: Análise e Discussão de Resultados	
34	4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS
Capítulo V: Considerações Finais	
49	5.1. Conclusões.....
50	5.2. Recomendações.....
Capítulo VI: Referências Bibliográficas	
51	6. BIBLIOGRAFIA.....
ANEXOS	

5	Figura 2.1 Cama de frangos composta de serradura de madeira.....
13	Figura 2.2 Esquema da degradação anaeróbica.....
15	Figura 2.3 Variação da produção de biogás com a temperatura.....
23	Figura 3.1 Fluxograma das etapas da investigação laboratorial.....
24	Figura 3.2 Fração mássica do residuo.....
26	Figura 3.3 Esquema das correntes para o balanço mássico.....
29	Figura 3.4 Planta laboratorial para a produção de biogás.....
31	Figura 3.5 Representação das montagens efectuadas durante as experiências laboratoriais.....
36	Figura 4.1 Taxa de geração de biogás com agitação magnética (B.C.A) e sem agitação magnética (B.S.A).....
37	Figura 4.2 Comparação entre a geração de gás com agitação e sem agitação em termos percentuais de volume de gás gerado.....
38	Figura 4.3 Taxa de geração de biogás com aquecimento (B.A.Q) na faixa mesofílica 34-36°C e a temperatura ambiente (B.A).....
39	Figura 4.4 Comparação entre a geração de gás com aquecimento e sem aquecimento em termos percentuais de volume de gás gerado.....
40	Figura 4.5 Biodigestão de cama de frango (AL) e dejectos de poedeiras (Ap) na faixa termofílica 57 – 59 °C, com a excepção de AL' que foi na faixa mesofílica 25 °C.....
42	Figura 4.6 Taxa de geração de biogás a diferentes concentrações da carga da alimentação.....

43 Figura 4.7 Produção de biogás em desperdícios não hidrolisados de aves

44 Figura 4.8 Taxa de geração de biogás a diferentes percentagens de inóculo

46 Figura 4.9 Taxa de geração de gás a diferentes razões C/N

Páginas

Lista de tabelas

Tabela 2.1 Propriedades físicas e químicas do metano.....	9
Tabela 2.2 pH ótimo para diferentes células.....	17
Tabela 3.1 Plano experimental.....	30
Tabela 4.1 Valores de pH e da percentagem de sólidos totais e voláteis.....	34
Tabela 4.2 Teores de N, P, K, Ca e Mg na amostra antes e depois da degradação.....	47

SIMBOLOGIA

a:	Concentração de P determinada na amostra (mg l^{-1})
A:	Massa de esterco a dosar
A ₁ :	ml gastos na titulação da amostra
A ₂ :	ml de sulfato de amônio-ferroso gastos na titulação da amostra.
A _{bs} :	Absorvância
b:	Concentração de fósforo no ensaio em branco (mg l^{-1})
B	Massa de serradura a dosar
B:	Produção de metano (litro CH_4/g sv adicionado)
B ₁ :	ml gastos na titulação do ensaio em branco
B ₂ :	ml de sulfato de amônio-ferroso gastos na titulação do ensaio em branco.
B ₀ :	Produção máxima de metano (litro CH_4/g sv adicionado) quando $\theta \rightarrow \infty$
CA:	Volume de biogás gerado por agitação contínua.
C _p :	Concentração de fósforo em mg/l
C _k :	Concentração de potássio
E _a :	Energia de activação
E _d :	Energia de desactivação
f:	Factor da humidade
F:	Volume de biogás gerado sem aquecimento.
G:	Volume máximo de gás gerado
k:	Constante cinética
K:	Parâmetro cinético (adimensional)
K _L :	Coefficiente de transferência de massa
M:	Peso molecular do nitrogénio

m_a	Massa da amostra	n	Normalidade exacta de solução de sulfato de amónio - ferroso.	N	Normalidade da solução de HCl	N_s	Fluxo do substrato limitante do meio <i>Bulk</i> do líquido para a célula	p	Peso da amostra (g)	Q	Volume de biogás gerado pelo aquecimento.	R	Constante universal dos gases	S	Concentração do substrato no meio <i>bulk</i>	SA	Volume de biogás gerado por agitação manual intermitente.	Sc	Concentração do substrato na superfície da célula	S_0	Concentração de SV do influente (g/l)	ST	Sólidos totais	SV	Sólidos voláteis	T	Temperatura	Tr	Tempo de retenção	γ	Volume gerado ate ao instante t	W_s	Massa de solo	v_a	Volume da amostra	V_a	Volume de água	v_{ac}	Quantidade de água para a diluição	v_p	Volume do diluído	$\%ST$	Percentagem de sólidos totais na amostra
-------	------------------	-----	---	-----	-------------------------------	-------	---	-----	---------------------	-----	---	-----	-------------------------------	-----	---	------	---	------	---	-------	---------------------------------------	------	----------------	------	------------------	-----	-------------	------	-------------------	----------	-----------------------------------	-------	---------------	-------	-------------------	-------	----------------	----------	------------------------------------	-------	-------------------	--------	--

Simbolos gregos

θ :	Tempo de retenção hidráulico – TRH (dias)
μ_{max} :	Velocidade específica máxima de desenvolvimento das bactérias (dia ⁻¹)
t_v :	Produção volumétrica do gás (l CH ₄ /l.dia)
p :	Densidade da amostra
p_a :	Densidade de água

Nomenclatura

Batch : Reactor descontinuo

CSTR : *Continuous Stirring Tank Reactor* (Reactor continuo de agitação perfeita)

DOO : Demanda química de oxigênio

PFR : *Plug flow reactor* (Reactor tubular)

UASB : *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

1. INTRODUÇÃO

A produção avícola tem vindo a crescer em Moçambique. Dados apontam para um crescimento na produção de carne de frango na ordem de 155.3% do ano de 2008 para 2009. No ano de 2009 a produção de carne de frango foi de 48,061.1 toneladas, dos quais 10,844.1 toneladas (22.6%) pertencentes ao sector familiar, 36,471.5 toneladas (75.9%) pertencentes ao sector privado e 745.5 toneladas (1.5%) ao sector cooperativo.

A actividade avícola quando não bem monitorada no que diz respeito ao manuseamento dos resíduos e seu descarte, pode contribuir para a contaminação das águas e dos solos com nutrientes, agentes patogénicos e sedimentos, e emissão à atmosfera de gases que possam acarretar riscos ecológicos (amoníaco, metano, óxidos de azoto e de enxofre).

O metano e o óxido nítrico que são gases que possam resultar da biodegradação da cama de frangos trazem grande preocupação devido ao seu tempo de vida na atmosfera (12 anos para o CH_4 , e 120 para o N_2O) e seu potencial de aquecimento global com relação ao CO_2 (21 para o CH_4 e 310 para o N_2O).

Um dos métodos de aproveitamento e tratamento dos resíduos que se tem mostrado viável é a sua fermentação anaeróbica (fermentação na ausência de oxigénio), com vista a geração de biogás e a estabilização da matéria orgânica fermentada. O método é simples e barato, já alguns estudos citados por Hill, D.T (1983); Mahadevaswamy & Venkataraman (1986) demonstraram ter o estrume de aves maior potencial de produção de biogás, quando comparado com outros resíduos (principalmente de bovinos) e consequentemente alto teor de metano.

O manuseamento, o descarte bem como o reaproveitamento do resíduo "cama de frangos", constitui tema de estudo que requiera maior abordagem, principalmente no contexto moçambicano.

Este trabalho pretende mostrar um estudo feito sobre a geração de biogás e possível obtenção de biofertilizante tendo como precursor a cama de frangos que é o resíduo

obtido em maior quantidade na produção avícola. O biogás que é uma mistura gasosa constituída essencialmente pelos gases metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) é uma fonte de energia térmica, que pode ser de uso doméstico (iluminação, aquecimento e cozedura) como combustível, bem como em diversas outras aplicações.

1.1. OBJECTIVO

O presente trabalho tem como objectivo geral o estudo do reaproveitamento do resíduo "cama de frangos" para geração de biogás e a possível produção de biofertilizante, apoiando-se em estudos laboratoriais sobre a degradação anaeróbica, no que concerne à influência de,

- Parâmetros operacionais;
- Variáveis que influenciam o meio anaeróbico.

Estudando-se especificamente dentro desse contexto;

- As características físicas de resíduos animais, nomeadamente; a densidade, teor de humidade, sólidos totais, sólidos voláteis e determininação das características químicas tais como; o pH, composição em N-P-K, cálcio (Ca) e magnésio (Mg).
- A influência da agitação no processo;
- A influência da temperatura no processo;
- A influência da razão C/N do resíduo para o processo e,
- A influência da adição de inóculo para o processo.

1.2. METODOLOGIA

A metodologia consistiu na revisão da literatura e na realização de experiências laboratoriais em simultâneo. Da concepção do tema até a elaboração do relatório da tese derivaram-se as seguintes fases:

- A selecção e recolha de amostras do residuo;
- Determinação das características físicas e químicas do residuo antes da biodegradação;
- Biodigestão das amostras de cama de frangos;
- Determinação das características físicas e químicas do residuo depois da biodegradação;
- Análise dos resultados e sua discussão e,
- A compilação e análise de toda a informação para a elaboração do relatório do trabalho.

A primeira fase consistiu na selecção e recolha de três amostras, sendo duas amostras da cama de frangos, e uma de dejectos de aves poedeiras. Duas de cama de frangos, das quais uma resultante de um ciclo de criação de cerca de 15 dias, e a outra oriunda de dois ciclos de criação de cerca de 60 dias, e uma de dejecto de poedeiras de cerca de 120 dias de vida.

Posta a selecção e recolha das amostras avançou-se com a determinação das características físicas do residuo, nomeadamente: a densidade pelo método de imersão; teor de humidade e sólidos totais pela pesagem após secagem do residuo até peso constante; sólidos voláteis pela incineração na mufla e determinação das características químicas tais como, o pH, pelo método potenciométrico; composição em N-P-K, o nitrogénio determinado foi o nitrogénio total (N-total), pelo método de Kjeldahl, o fósforo determinado foi o fósforo total pelo método colorimétrico de molibbdénio por espectrofotometria na região do visível, o potássio (K) determinado foi também total, pelo método de fotometria de chama; a composição em cálcio (Ca) e magnésio (Mg), o cálcio e o magnésio foram determinados por espectrofotometria de absorção atómica após a digestão das amostras em análise, após a caracterização das amostras procedeu-se com a operacionalização da instalação para a geração do biogás, e o registo do volume do biogás gerado.

A determinação das características físicas e químicas da lama resultante da biodegradação das amostras da cama de frango foi após a biodigestão. Os métodos usados para a caracterização da lama foram os mesmos aplicados à cama de frangos.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. CAMA DE FRANGOS

A cama de frangos é todo o material distribuído sobre galpões para servir de leito às aves, sendo uma mistura de excrementos, penas das aves, ração, e o material utilizado sobre o piso (Figura 2.1 Cama de frangos composta de serradura de madeira).



Figura 2.1 Cama de frangos composta de serradura de madeira

A cama de frangos pode ser reaproveitada para a fabricação de ração para o gado bovino; como biomassa, para a alimentação dos fornos de gaseificação, alimentação de biodigestores para a geração de biogás e reactores para a geração de bio-óleo, biogás e carvão animal pela pirólise rápida¹. Como fonte de nutrientes para as plantas e um correctivo para os solos pelo processo de compostagem² e pela vermicultura³. O valor da cama de frangos está ligado estreitamente à sua composição química que é bastante variável, dependendo dos seguintes factores:

- ¹ Pirólise rápida é um processo no qual matéria orgânica é rapidamente incinerada entre 500□600°C na ausência de ar.
- ² Compostagem é um processo biológico de decomposição controlada da fracção orgânica contida nos resíduos de modo a resultar num produto estável.
- ³ Vermicultura é o uso de espécies de minhocas especiais para degradar matéria orgânica.

O conhecimento de que pela biodegradação da matéria orgânica pode-se produzir um gás combustível é antigo, embora não se saiba quando é que pela primeira vez foi reconhecido (Cartondo, 1984).

O biogás, ou "gás dos pântanos", foi descoberto por Shirley em 1667. Já em 1630 Van Helmot cita, entre 15 gases diferentes, um gás inflamável libertado no processo de putrefacção e presente nos gases intestinais. Em 1776, o físico Alexander Volta revelou a presença do metano no *March gás*, e em 1790 Priestley revelou em suas observações, que o gás era combustível.

Em 1884, Louis Pasteur conclui na apresentação do trabalho do seu discípulo Ulysse Gayon, que o gás da fermentação poderia ser usado para o aquecimento e iluminação e que o mesmo era resultado da acção de microrganismos anaeróbicos. Esse ano marcou o fim da descoberta do biogás e o início da fase de experimentação.

No ano de 1890, Van Senns descobriu que a fermentação anaeróbica era resultado da acção de diferentes grupos de microrganismos e Shcloesing conseguiu a fermentação de estrume sob acção de bactérias termofílicas num meio seco, entre 50 e 60 °C, tendo obtido 27 litros por quilograma de estrume.

Em 1901, Schwengon descreveu em detalhes as características morfológicas dos microrganismos da produção de metano (as metanobactérias) e propôs uma ideia da sua degradabilidade. Em 1914, Thum e Reichl distinguiram dois níveis da fermentação

2.2. BIÓGAS

2.2.1. Gênese e desenvolvimento

- A natureza e quantidade do material celulósico usado como cama de frangos;
- Nível de reutilização da cama;
- A idade dos frangos;
- Alimentação (composição da ração);
- Regime de criação das aves (densidade de alojamento);
- E das técnicas de manuseamento do residuo (temperatura e humidade).

metanogénica nos meios ácidos e alcalinos. Em 1936 Baker isolou microrganismos mais apropriados para a fermentação a etanol, propanol e butanol.

A ideia do aproveitamento do biogás como combustível parece remotar de 1857, a quando dum experiência realizada em Bombaim (Marques *et al*, 1984). Em 1894, Donald Cameron idealizou uma fossa séptica para a cidade de Exeter na Inglaterra. O gás seria utilizado para a iluminação das estradas da cidade e seria também usado em Londres para mover máquinas a vapor. Um ano depois, foi realizada a primeira experiência Europeia em Exeter, com vista à utilização do gás para a iluminação. O sucesso desta experiência estimulou a construção e o uso de alguns aparelhos de geração de gás por volta do ano de 1920 ainda na Inglaterra (Marques *et al*, 1984).

Na década 40, o biogás foi utilizado com uma certa intensidade quer para o aquecimento e iluminação quer para alimentação de motores de combustão interna. Nas décadas 50 e 60, ocorreu o desencorajamento da produção do biogás para fins energéticos na Europa e nos Estados Unidos (Marques *et al*, 1984). Embora os estudos prosseguissem, em 1950 Hungate elaborou uma técnica anaeróbica, posteriormente melhorada por Bryant, para o estudo de bactérias metanogénicas. Bryant teve o primeiro sucesso em 1967 no isolamento, purificação e identificando a metanobactéria envolvida nas diferentes etapas da biometanização.

Devido aos problemas energéticos enfrentados na década 70, o biogás voltou a ser tema de extrema importância despertando o interesse geral. Nesta época a geração de energia na base de biogás evidenciou-se na China onde esta prática foi promovida vigorosamente (Marques *et al*, 1984).

O ressurgir das instalações da produção de biogás em muitos países, nos últimos anos, não se deve a um problema puramente energético. Estas instalações aparecem visando a resolução parcial dos problemas ambientais promovidos quer pela acumulação dos excrementos dos animais em criação intensiva quer por determinados resíduos industriais de natureza orgânica, (Marques *et al*, 1984).

2.2.2. Propriedades do biogás

O biogás é uma mistura gasosa resultante da biodegradação anaeróbica da matéria orgânica: estrume humano e animal, desperdícios, resíduos orgânicos agro-pecuários e industriais com mais de 2% de composição orgânica, em determinadas condições (Crook, 1979). Segundo *National Academy Of Science* (1977) o biogás é constituído por metano (50-70%), dióxido de carbono (30-50%) e pequenas quantidades de sulfureto de hidrogénio, nitrogénio, hidrogénio, e monóxido de carbono, e alguns outros hidrocarbonetos.

O metano puro é incolor, inodoro e insípido, mas a presença doutros gases fazem com que o biogás tenha um odor desagradável a ovo podre.

O peso do metano é aproximadamente metade do peso do ar.

$$1\text{m}^3 \text{ de metano} / 1\text{m}^3 \text{ de ar} = 0.716\text{kg} / 1.243\text{kg} = 0.554\text{kg}$$

A solubilidade do metano em água é baixa, a 20°C e 1atm, somente três unidades de volume podem dissolver-se em 100 unidades de volume de água.

Pela combustão completa 1m³ de metano pode atingir uma temperatura de 1400°C e libertar 35823-39748 kJ, a combustão completa de 1m³ de biogás poderá libertar 23012-27196 kJ de calor, Crook (1979). Segundo *National Academy Of Science* (1977), o biogás arde com uma chama azul acompanhada com um desprendimento de calor na ordem de 21987-25983 kJ/m³ quando o conteúdo de metano é de cerca de 60-70%.

Algumas propriedades químicas e físicas do metano encontram-se tabeladas abaixo.

Tabela 2.1 Propriedades físicas e químicas do metano

Formula Química	CH ₄
Peso molecular	16.042
Ponto de ebulição a 1atm	-161.49 °C
Ponto de fusão a 1atm	-182.48 °C
Pressão crítica	4645 Kpa
Temperatura crítica	82.5 °C
Specific gravity	
Líquido (a -164°C)	0.415
Gás (a 25°C e 1atm)	0.0007
Volume específico a 15,5°C e 1atm	1.47 m ³ /Kg
Poder calorífico a 15,5°C e 1atm	38130.71 kJ/m ³
Quantidade de ar requerida para a combustão em m ³ /m ³	9.53
Limite de inflamabilidade	50 -15% de volume
<i>Octane rating</i>	130
Temperatura de ignição	650 °C
O ₂ /CH ₄ combustão completa	3.48 por peso
O ₂ /CH ₄ combustão completa	2.0 por volume
CO ₂ /CH ₄ combustão completa	2.74 por peso
CO ₂ /CH ₄ combustão completa	1.0 por volume
Reação de combustão	CH ₄ +2CO ₂ ← CO ₂ +H ₂ O: ΔH = -887 kJ

Fonte: Kurtz et al (1959), Jonson and Auth (1981) e weast, et al (1964), adaptada de national academy of science, (1977).

2.2.3. Manuseamento e uso

O biogás pode ser usado para o aquecimento, iluminação, confecção alimentar e refrigeração, a baixas pressões e sem que seja necessariamente purificado. Como combustível para motores de combustão interna com uma razão de compressão $\geq 8:1$, carece de ser purificado (redução dos teores de CO_2 e H_2S), visto que sua eficiência depende da composição de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e sulfureto de hidrogênio (H_2S). *porque?*

O uso do biogás para motores de combustão requer equipamentos especiais bem como processos específicos, com vista a:

- Reduzir a composição do sulfureto de hidrogênio (H_2S) para menos de 0.25% para a prevenção da corrosão.
- Reduzir a composição do dióxido de carbono (CO_2), para prevenir a redução do poder calorífico do biogás.
- Aumentar a pressão para valores entre 13.8 – 20.7 Mpa, para prevenir a liquefação do dióxido de carbono. *CO_2 difunde-se a pressões baixas m*

2.3. BIOFERTILIZANTE

Idéias sobre o conceito e distinção entre os termos fertilizantes, adubos e correctivos têm sido divergentes. Segundo Foth citado por Amarilis (1996), fertilizantes são substâncias orgânicas ou inorgânicas de origem material ou sintética, que são aplicadas ao solo ou às plantas com a finalidade de fornecerem um ou mais nutrientes.

Adubos são fertilizantes, sobretudo de material mineral e resultantes de processos de manufactura complexos, cuja composição é regulada por legislação apropriada.

Correctivos são substâncias que são adicionadas ao solo com a finalidade de modificar ou melhorar algumas das suas características ou propriedades, tais como: a reacção, a estrutura, ou a capacidade de retenção de água.

Os biofertilizantes possuem compostos bioactivos, resultantes da biodigestão de compostos orgânicos de origem animal e vegetal. Em seu conteúdo são encontradas células vivas ou latentes de microrganismos de metabolismo aeróbio, anaeróbio e fermentação.

Os nutrientes essenciais que os fertilizantes fornecem ao solo classificam-se em macro-nutrientes e micro-nutrientes. Os macro-nutrientes são os elementos absorvidos em grandes quantidades pelas plantas, são os casos do nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) pertencentes aos macro-nutrientes principais. Já o cálcio (Ca), o magnésio (Mg) e o enxofre (S) pertencem aos macro-nutrientes secundários. Os micro-nutrientes são: ferro (Fe), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), boro (B), molibdênio (Mo) e cloro (Cl).

Segundo Oliveira & Nogueira citados por Biquiza (1992) o resíduo da biodegradação anaeróbica, depois da fermentação, perde 5 a 10% de peso, mas o seu valor fertilizante, pelo contrário, aumenta, visto que pela fermentação anaeróbica evita-se as perdas de azoto, já que o gás produz-se unicamente às expensas do carbono, do hidrogênio e do oxigênio presentes na biomassa. De modo análogo, as perdas de amoníaco são nulas, assim como as das matérias amoniacais e azotadas que, no estrume tradicional, são dispersas no ar enquanto, durante o processo de biodegradação, são fixadas e reduzidas. Para além do incremento da produtividade, a produção de biofertilizante é apontada como uma das formas de melhoramento das condições de higiene sanitária e o controle da poluição, dado que com a degradação dos resíduos reduz-se o número de bactérias parasitas, vírus e outros organismos patogénicos em cerca de 90%.

2.4. BIOCONVERSÃO METÂNICA

Mckinney (1962) & Bungay (1980) citam que a degradação anaeróbica processa-se em duas fases, e através de dois tipos distintos de bactérias:

Numa primeira fase - fase ácida - bactérias facultativas anaeróbicas decompõem os compostos orgânicos complexos transformando-os em ácidos orgânicos (principalmente ácido acético e propiónico) e álcoois.

Numa segunda fase - fase metânica - bactérias obrigatoriamente anaeróbicas continuam esta decomposição e transformando os ácidos orgânicos e seus sais sobretudo em metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Segundo Corbitt & Robert (1990), a degradação anaeróbica é uma reacção de três etapas:

- Hidrólise de compostos orgânicos sólidos suspensos em compostos orgânicos solúveis;
 - Acetogénese, conversão dos compostos orgânicos, orgânicos solúveis em ácidos gordos voláteis (em maior percentagem o ácido acético).
 - Metanogénese, conversão dos ácidos voláteis (preferencialmente ácido acético) em metano.
- Para a maioria dos resíduos orgânicos, o metano (CH_4) e o dióxido de carbono (CO_2), são formados pela decomposição do ácido acético. Entretanto o metano pode ser produzido pela decomposição do ácido propiónico e outros ácidos voláteis.
- Almeida (1984) cita que a produção do metano a partir dos compostos orgânicos complexos decorre segundo quatro fases, a seguir descritas:
- Uma primeira fase em que por hidrólise, as substâncias de moléculas complexas, em geral insolúveis, são transformadas por meio de enzimas em parcelas solúveis;
 - Uma fase de acidificação em que por acção de diversos grupos de bactérias facultativas formam ácidos orgânicos, ácido acético, álcoois, hidrogénio (H_2) e dióxido de carbono (CO_2). Destes produtos apenas as bactérias metanogénicas conseguem transformar ácido acético, hidrogénio (H_2) e dióxido de carbono directamente em metano;
 - Uma fase seguinte, acetogénica em que são transformados os ácidos orgânicos e os álcoois em ácido acético. O grupo de bactérias actuante tem de estar estritamente ligado as bactérias metanogénicas.
 - Uma fase metanogénica em que se formam o metano, sobretudo a partir do ácido acético, H_2 e CO_2 . A figura 2.2 ilustra o esquema da degradação anaeróbica da matéria orgânica.

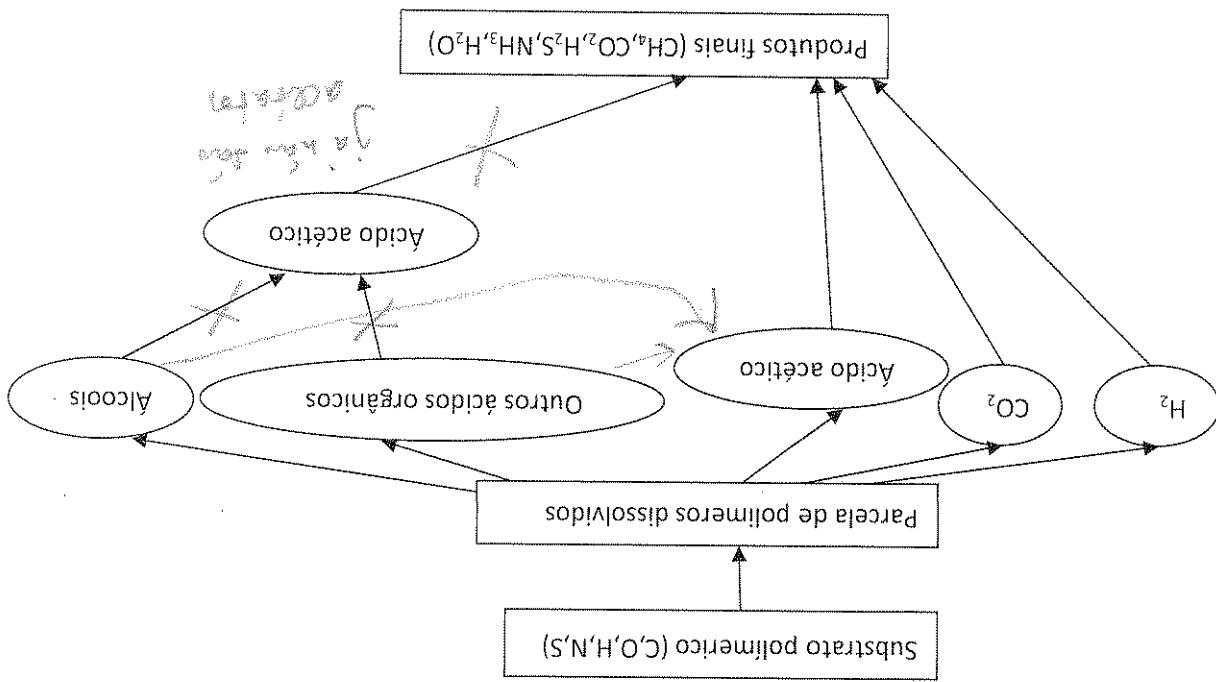


Figura 2.2 Esquema da degradação anaeróbica.

Fonte: Adaptado de Almeida (1984).

2.5. FACTORES QUE AFECTAM A BIODEGRADAÇÃO METÂNICA E CONSEQUENTE GERAÇÃO DE GÁS

Segundo McKinney & Ross (1962), a chave de qualquer tratamento biológico de resíduos, recai na estabilidade de uma população adequada de microrganismos, dependendo principalmente dos seguintes factores:

- Temperatura;
- Agitação;
- Tempo de retenção;
- pH do substrato;

- Relação carbono/nitrogênio (C/N);
- Percentagem da matéria sólida, e da;
- Toxicidade.

2.5.1. Temperatura

A velocidade das reacções biológicas é claramente função da temperatura. Segundo as faixas de temperaturas os microrganismos classificam-se em, organismos mesofílicos ($20^{\circ}\text{C} < T_{\text{optima}} < 50^{\circ}\text{C}$), psicrófilicos ($T_{\text{optima}} < 20^{\circ}\text{C}$) e termofílicos ($T_{\text{optima}} > 50^{\circ}\text{C}$). (Asenjo *et al*, 1994).

Segundo Marques *et al* (1984), o intervalo de fermentação metanogénica é bastante alargado podendo considerar-se, com valores extremos 4°C e 70°C . Eles citam que segundo as gamas de temperaturas os microrganismos classificam-se em mesofílicos, psicrófilicos e termofílicos, tal como cita Marques *et al* (1984), no entanto eles apresentam intervalos bem definidos; o intervalo de $4 - 25^{\circ}\text{C}$ é apresentado como os dos microrganismos psicrófilicos, de $25 - 40^{\circ}\text{C}$ é a gama pertencente aos mesofílicos e de $45 - 70^{\circ}\text{C}$ é a dos termofílicos, para o intervalo de $40 - 45^{\circ}\text{C}$ não se conhece uma população bem definida, o processo pode ser instável.

Geralmente a conversão metânica tem sido levada a cabo na gama mesofílica, embora a faixa termofílica apresente-se como a faixa contendo o maior pico de produção (ver Figura 2.3), estas temperaturas tornam-se impraticáveis, devido aos custos de energia necessária para promover o aquecimento.

Um acréscimo de 10°C , na zona próxima a temperatura óptima dita um incremento considerável na velocidade da reacção principalmente na região termofílica (Asenjo *et al*, 1994).

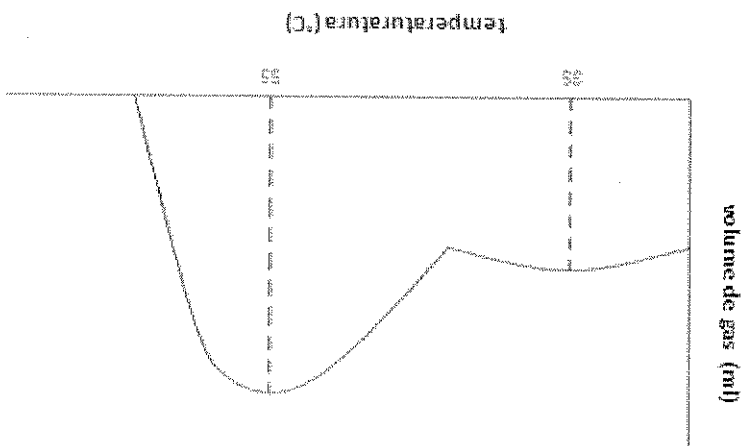


Figura 2.3 Variação da produção de biogás com a temperatura

Fonte: Marques *et al* (1984).

O incremento da temperatura favorece o desenvolvimento das bactérias metanogênicas comparativamente as acidogênicas, o que contribui para prevenção do abrandamento do pH pela formação e acumulação de ácidos durante a biodegradação anaeróbica.

O crescimento das bactérias influenciado pela temperatura pode ser representado pela seguinte equação:

$$\frac{dx}{dt} = (\mu - k_d)X$$

$$\text{Onde } \mu = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} e^{k_d} = A'e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}.$$

Onde, $\frac{dx}{dt}$ - representa a variação da massa das células (bactérias) com o tempo

$\frac{-E_a}{RT}$ - Velocidade específica de crescimento das bactérias com a temperatura.

$\frac{-E_a}{RT}$ - Mortalidade das bactérias relativo a temperatura.

A e A' - áreas seccionadas

X - massa das células

2.5.2. Agitação

Uma distribuição uniforme de matéria orgânica e energia no biodigestor é requerida para manter uma elevada população bacteriana. Isto pode ser conseguido pela recirculação e pela mistura e agitação.

Sem mistura, poderá contribuir-se para uma elevada concentração de ácidos voláteis, que irão reduzir a alcalinidade e o pH, retrocedendo a produção de biogás, ou até mesmo inibir o desenvolvimento das bactérias.

A agitação promove uma melhor distribuição das temperaturas e massa no reactor, reduz a acumulação de algumas substâncias que resulta no aumento da viscosidade e consequente redução da difusão da matéria pelas diferentes fases envolvidas, reduz também a formação de espuma e os problemas relacionados com sua acumulação de ácidos.

Embora a formação de espuma tenha sido descrito como o mais simples problema na digestão, há que se ter atenção, pois se uma camada de espuma quebra-se, uma carga pesada de matéria orgânica será acrescida a matéria orgânica por ser digerida, e uma elevada concentração de ácidos voláteis poderá ocorrer contribuindo para a degradação do meio.

Por outro lado, a limitação do substrato, pode contribuir também para a degradação do meio com a morte das bactérias, a limitação pode ser vista como um efeito puro da transferência de massa.

O fluxo do substrato limitante do meio *bulk* do líquido para a célula (N_s) é dada por:

$$N_s = K_L(S - S_c)$$

Onde: K_L - Coeficiente de transferência de massa

S - Concentração do substrato no meio *bulk*

S_c - Concentração do substrato na superfície da célula

Ns - Fluxo do substrato limitante do meio *bulk* do líquido para a célula

2.5.3. pH

O pH afecta o crescimento biológico. A biodegradação é usualmente no pH ótimo ou em valores próximos do ótimo para a maioria dos microrganismos, o intervalo aceitável de pH pode variar em volta do ótimo por uma ou duas unidades (intervalo total de 3 a 4 unidades), ver Tabela 2.2 onde constam intervalos ótimos de pH de diferentes microrganismos. Em alguns casos, o pH ótimo para o crescimento das bactérias pode ser diferente para a formação do produto desejado (por exemplo: síntese de ácidos).

A variação do pH depende da natureza do substrato, particularmente na fonte de nitrogénio. É comum usar amónia como fonte de nitrogénio. Neste caso o pH decresce durante a fermentação quando o amoníaco é usado pelas células.

Tabela 2.2 pH ótimo para diferentes células

Células	pH (intervalo)
Bactérias	4 – 8
Fungos	3 – 6
Molds	3 – 7
Plantas	5 – 6
Animais	6.5 – 7

Fonte: Asenjo e Merchuck (1994).

2.5.4. Tempo de retenção

O tempo que a matéria-prima introduzida no reactor deve permanecer no sistema para ser degradada é o tempo de retenção hidráulico. Para excrementos de animais, o tempo a considerar é o tempo de retenção de sólidos, pois o tempo de retenção na fase líquida é pouco significativo. Nos sistemas em que

ocorre a mistura completa, o tempo de retenção de sólidos e o tempo de retenção hidráulico coincidem, podendo usar-se indistintamente qualquer um deles.

Para os reactores do tipo descontínuos pode considerar-se o tempo de retenção equivalente a duração do ciclo da biodegradação. Para a maioria dos reactores convencionais de tipo contínuo ou semi-contínuo o tempo de retenção (T_r) é dado por,

$$T_r = \frac{\text{Volume do digestor}}{\text{volume diário da alimentação}}$$

A consideração do processo em termos de permanência da matéria-prima no sistema fornece indicações puramente qualitativas já que a biodegradação da matéria orgânica depende da quantidade de microrganismos presentes e a existência duma população de microrganismos dotada de elevada velocidade de reprodução que permite a degradação rápida da matéria independentemente dos valores do tempo de retenção.

2.5.5. Relação C/N

Os microrganismos que intervêm no processo da biodegradação necessitam de carbono (C) e do nitrogénio (N) para sua alimentação. Eles utilizam o carbono em quantidades superiores às quantidades de nitrogénio requeridas por eles.

É de extrema importância a relação C/N, pois esta razão na matéria a digerir é decisiva para a produção de biogás, dela depende não só a sua composição e portanto seu poder calorífico, mas também a quantidade de gás produzido.

No que concerne ao biofertilizante, a quantidade de azoto que nele pode existir é também determinada pela relação C/N, no caso em que houver nitrogénio em demasia, a degradação que para quando se esgota o carbono fica incompleta, o nitrogénio em excesso não é degradado e o azoto liberta-se, diminuindo o poder fertilizante do biofertilizante. A relação ideal é de C: N = 20-30:1, (Almeida, 1984).

Segundo Almeida (1984), quanto ao teor de sólidos, ele deverá ser o mais elevado possível, um teor de sólidos de 20-25% permite uma elevada produção de biogás.

2.5.6. Toxicidade

A toxicidade dum a substância é relacionada a sua concentração, e ao tempo de exposição.

As bactérias metanogénicas comumente consideradas, são as mais sensíveis à toxicidade dentre todos os microrganismos que participam na biodegradação. Entretanto assim como outros microrganismos, as bactérias metanogénicas podem tolerar uma vasta variedade de toxinas.

Para a degradação da cama de frango o nitrogénio pode tornar-se um factor inibitório quando em altas concentrações na forma de amónia livre (NH_3).

2.6. Reactores de biodegradação anaeróbica

2.6.1. Tipos de Reactores

São conhecidos oito tipos de reactores; cinco de filme fixo e três de crescimento suspenso, dos quais alguns podem tender para filme fixo se ao longo da operação se ocorrerá a granulação do fluxo.

Importa referir aos reactores de crescimento contínuo, nomeadamente o digestor, que é um reactor clássico utilizado no tratamento de lamas de esgotos domésticos com elevadas concentrações em sólidos suspensos, não apresentado nenhum sistema para a retenção da biomassa pelo que o tempo de retenção hidráulico e o tempo de retenção dos sólidos (ou idade das lamas) são da mesma ordem de grandeza, exigindo-se assim elevados tempos de retenção, logo grandes volumes de reactor. Dada a sua simplicidade, são preferidos para efluentes domésticos de pequenas comunidades rurais em geral, conjuntamente com efluentes de resíduos agro-pecuários.

Os digestores anaeróbicos podem ser classificados em,

- Sistemas *batch*;
- Sistemas de acumulação;
- Sistemas contínuos (CSTR e PFR) e;
- Sistemas de alta velocidade (sistemas de filtro anaeróbico ou reactores UASB).

Sistema *batch*

Tratando-se de estercos bovino, o material biodegradável neste tipo de reator é gradualmente convertido em gás metano, num período aproximadamente de 30 dias, geralmente em condições mesofílicas.

O reator *batch* está concebido para 85-90% de resíduo fresco e 10-15% de inóculo, Zeeman, citado por Biquiza (1992).

A necessidade de tanques adicionais na alimentação bem como no efluente, a necessidade de grandes volumes de reator e os longos períodos de retenção, tornam o reator *batch* pouco preferível, contudo, eles são simples e recomendados quando a alimentação contínua e a mistura se tornam complicadas na biodigestão de estrume concentrado, Zeeman, citado por Biquiza (1992).

Sistemas de acumulação

Os sistemas de acumulação são usados para a biodigestão da fracção líquida do chorume⁴ animal, são alimentados concomitantemente e são caracterizados por um aumento no volume efectivo do reator ao longo do tempo de duração do processo. Este tipo de reator é vazado de uma só vez.

Os sistemas de acumulação são os de mais fácil aplicação no campo, na biodigestão de resíduos, por empregarem todas as facilidades normalmente disponíveis no campo.

Sistemas PFR

O sistema PFR é alimentado continuamente e a matéria reacçãoal atravessa o reator em direcção horizontal sem nenhuma mistura. Todo o chorume é retido no reator durante

⁴ Chorume é o estrume líquido

todo o tempo de retenção. Este tempo é especialmente importante quando a biodigestão é orientada a uma máxima redução patogénica.

Estes sistemas proporcionam uma produção constante de gás a uma constante taxa de alimentação. Na sua aplicação no campo é necessário um tanque adicional para o efluente.

Sistema CSTR

Um sistema CSTR é alimentado continuamente, garante uma mistura perfeita de bactérias e substrato. Estes têm consequentemente, igual tempo de retenção. A uma constante taxa de alimentação, a produção de biogás também constante. Tal como no PFR, um tanque adicional para o efluente é necessário.

Sistemas de alta velocidade

Como os detritos animais contêm muitas suspensões orgânicas, sistemas de elevada velocidade, como UASB ou filtro anaeróbico, são impróprios para a biodigestão da matéria bruta. A aplicação destes sistemas no campo é apenas recomendada para a biodigestão de estrumes líquidos e é mais cara, Zeeman, citado por Biquiza (1992).

Os reactores são comumente operados em paralelo, série ou fase. Nos processos tradicionais de digestão um só reactor, geralmente de crescimento suspenso com agitação, realiza todo o processo de tratamento anaeróbico. Por vezes, como é o caso nalgumas situações de lamas de esgoto doméstico, existe um segundo digestor que, essencialmente, não passa de um separador das fases líquida e sólida.

3. INVESTIGAÇÃO LABORATORIAL

No âmbito da realização do presente trabalho de licenciatura, foram realizadas várias pesquisas laboratoriais; nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química, no laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal e no laboratório de química dos Laboratórios de Engenharia de Mogambique, com o objectivo de determinar a contribuição dos diversos factores que influenciam a biodegradação em meio anaeróbico da cama de frangos. Para tal foram realizadas as seguintes experiências:

- Determinação das características físicas da cama de frangos, nomeadamente; a densidade, teor de humidade, sólidos totais, sólidos voláteis e determinação das características químicas tais como, o pH, composição em N-P-K, cálcio (Ca) e magnésio (Mg).
- Medição do desenvolvimento da geração de biogás com agitação contínua e com agitação manual intermitente.
- Medição do desenvolvimento da geração de biogás à temperatura ambiente e a temperaturas tidas como óptimas por vários autores (temperaturas próximas a 35°C, para a faixa mesofílica e entre 57□59°C, para a faixa termofílica).
- Medição do desenvolvimento da geração de biogás à diferentes concentrações, 6, 8 e 10% de sólidos totais na carga da alimentação dos biodigestores.
- Medição do desenvolvimento da geração de biogás à diferentes relações C/N na carga da alimentação dos biodigestores.

A parte experimental pode ser representada pelo seguinte fluxograma de etapas construídas para a consecução dos objectivos do trabalho.

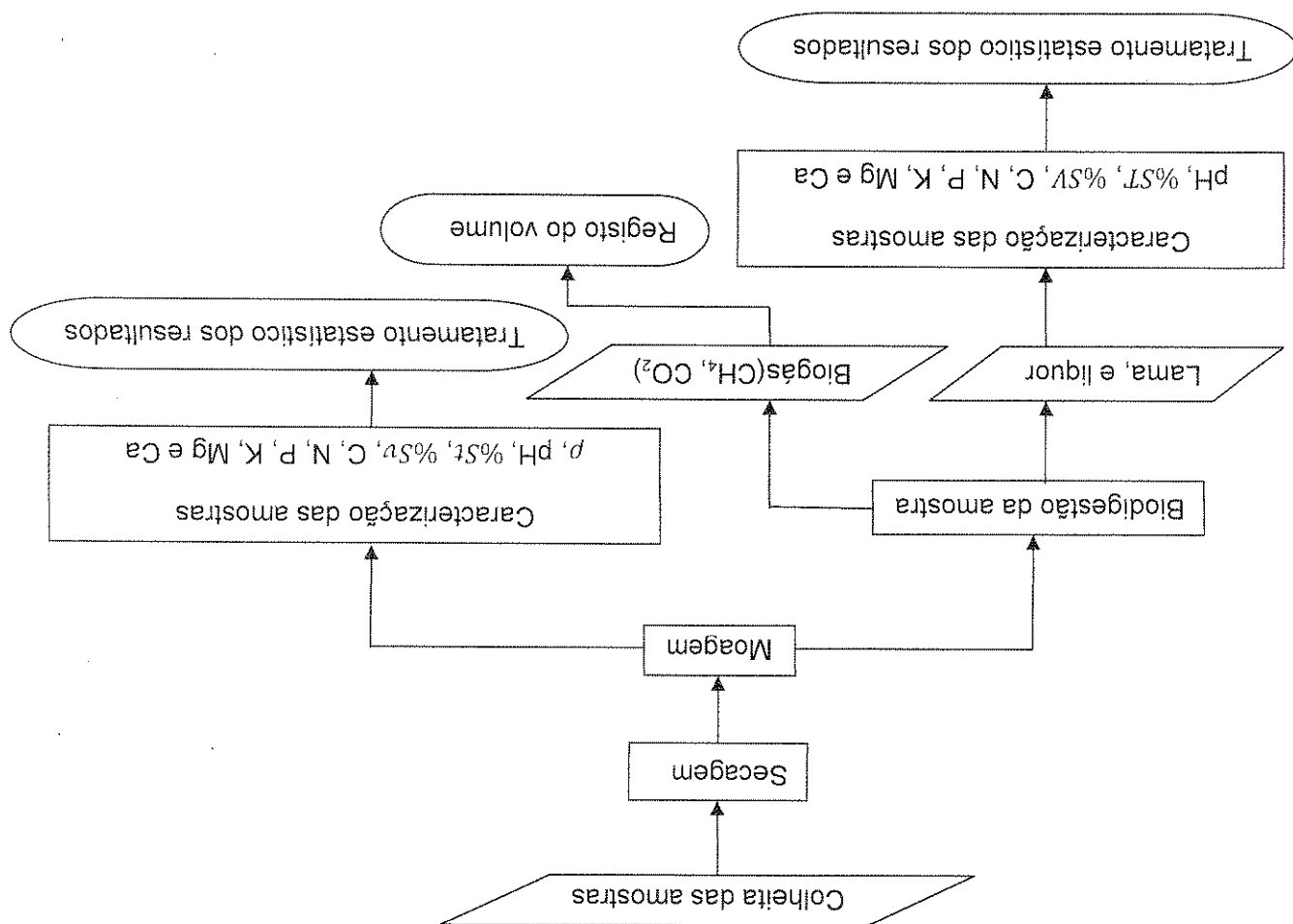


Figura 3.1 Fluxograma das etapas da investigação laboratorial

Foram colhidas três amostras de defeitos, duas de cama de frangos, dais quais uma resultante de um ciclo de criação de cerca de 15 dias, e a outra oriunda de dois ciclos de criação de cerca de 60 dias, e uma de defeito de poedeiras de cerca de 120 dias de vida. As amostras depois de secas a 105°C por cerca de 12 horas, foram submetidas a moagem para uma granulometria inferior a uma malha de 0.355 mm da serie ASTM. E conservadas em recipientes cobertos para evitar a perda de nitrogênio por volatilização.

Em seguida são descritos todos os pormenores da investigação laboratorial efectuada.

3.1. DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO RESÍDUO ANTES E DEPOIS DA BIODEGRADAÇÃO.

O resíduo (a biomassa) apresenta a seguinte fração mássica.

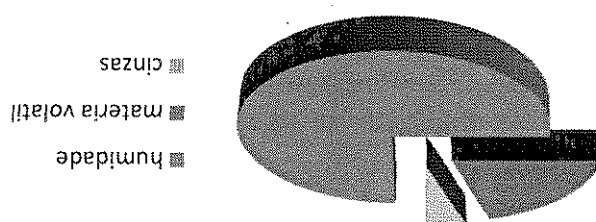


Figura 3.2 Fração mássica do resíduo.

O teor de humidade do resíduo é determinado como a quantidade de água contida no material, expressa como percentagem em peso por peso do material total. A quantidade de água contida no material é removida pela secagem a 105°C na estufa até peso constante.

A percentagem de humidade é calculada segundo a equação:

$$W = \frac{m_h - m_{st}}{m_{st}} * 100\% \quad (3.1)$$

Onde: W - Humidade da amostra em (%)

m_h - Massa da amostra húmida

m_{st} - Massa dos sólidos totais (matéria seca)

- Densidade *Bulk* - massa por unidade de volume compactado, com vista a reduzir o volume dos poros, se possível, até mesmo eliminá-los.

A densidade determinada no presente trabalho foi a aparente pelo método de imersão, ver anexo A.1.

Os resultados foram tabelados, e são apresentados no capítulo 4, Tabela 4.1.

3.2. DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

O pH, o anti-logaritmo da concentração do ião de hidrogénio, mais precisamente, o anti-logaritmo da actividade dos iões de hidrogénio em moles/litro, foi determinado pelo método potenciómetro com ajuda do pH metro.

Na impossibilidade de se realizar balanços mássicos para os processos experimentais devido a inexistência de meios para a determinação da demanda química de oxigénio que seria a variável medida nas três correntes (Figura 3.3. Esquema das correntes para o balanço mássico do biodigestor) do processo. Foram determinadas as percentagens dos sólidos voláteis no início e no fim dos processos com vista a ter-se uma ideia da eficiência do processo de biodegradação nas condições experimentais estabelecidas.

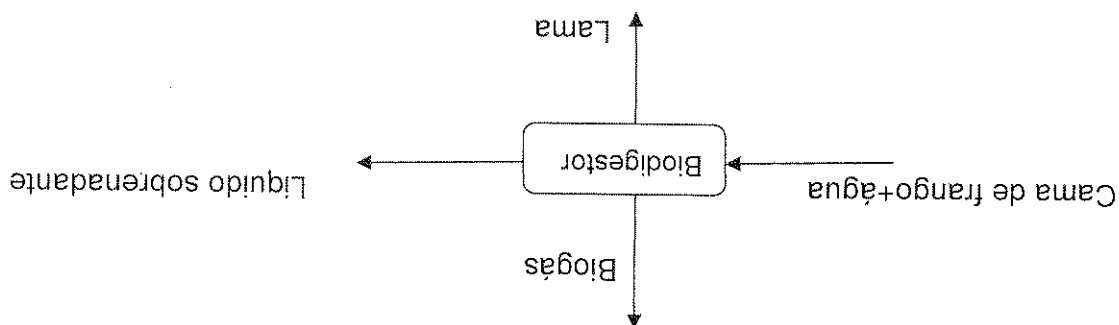


Figura 3.3 Esquema das correntes para o balanço mássico do biodigestor.

3.3. PODER FERTILIZANTE

Para a avaliação do efeito da biodegradação no melhoramento do resíduo como biofertilizante, foram feitas análises com base nas técnicas de análise de solos, com vista a determinar as concentrações de N, P, K, Ca e Mg nas amostras da cama antes e depois de degradada.

Nitrogênio

Dos três macro nutrientes, o nitrogênio é o que exerce efeitos mais rápidos e pronunciados sobre o desenvolvimento das plantas. Sua função básica nelas e estimular-lhes o crescimento vegetativo sendo responsável pela cor verde-escura da sua folhagem, quando bem nutridas. Controla a absorção de K, P e outros nutrientes pelas plantas.

O nitrogênio determinado foi o nitrogênio total (N-total), pelo método de Kjeldahl, ver anexo A.1.

Fósforo

É considerado o principal agente da polinização e frutificação das plantas. As plantas bem nutridas em fósforo resistem a doenças.

O fósforo possui relação importante com outros nutrientes, contribuindo para melhor aproveitamento do potássio pelas plantas e controlando os efeitos que podem produzir excesso de nitrogênio e de cálcio no solo.

O fósforo determinado foi o fósforo total pelo método colorimétrico de molibdênio por espectofotometria na região do visível, ver anexo A.1.

Potássio

Devido ao facto de ser amplamente distribuído dentro das células e existir primariamente na forma iónica, deve servir como catalisador ou co-factor para uma ou mais reacções enzimáticas das células vivas.

Este está relacionado com quase todas as funções fisiológicas que ocorrem dentro das plantas.

O potássio (K) determinado, foi também total, pelo método de Fotometria de chama, ver anexo A.1.

Cálcio

O cálcio é um nutriente extremamente importante na nutrição das plantas e o mais abundante nelas depois do potássio.

É muito importante no desenvolvimento e funcionamento das raízes e na formação de folhas normais.

Magnésio

O magnésio aparece no solo em menores quantidades do que o cálcio e como este ocorre como ião absorvido, ou seja, retido no complexo coloidal do solo na forma de magnésio ionizável (Mg^{++}).

Como um dos constituintes da clorofila, o magnésio entra na composição de tecidos das plantas.

O magnésio tem relação com o transporte de fósforo na planta, sendo que um bom suprimento desse nutriente pode mostrar a utilização do fósforo dos fertilizantes e do fósforo das sementes.

O cálcio (Ca) e o magnésio (Mg) foram determinados por Espectofotometria de absorção atómica após a digestão das amostras em análise, ver anexo A.1.

3.4. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE GERAÇÃO DE BIOGÁS

Para a determinação da taxa de geração de biogás foi montada a instalação laboratorial apresentada na Figura 3.4.

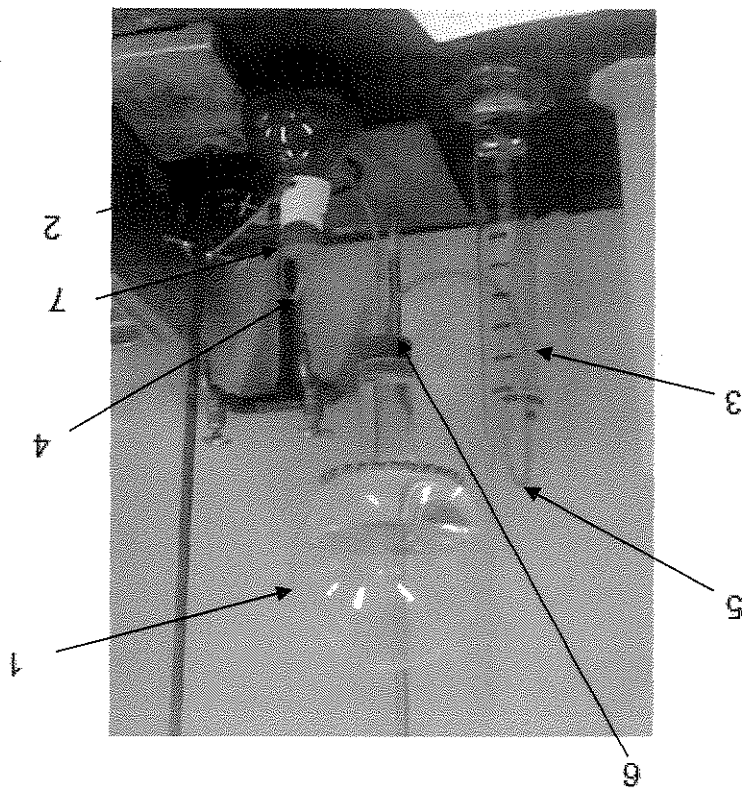


Figura 3.4 Instalação laboratorial para a produção de biogás.

Legenda: 1 – Balão de vidro; 2 – Balão de vidro; 3 – Proveta graduada

4 e 5 – Tubos de plástico; 6 e 7 – Rolhas de borracha

Num balão de vidro (2) de 1 litro de capacidade, que serviu de biodigestor, foi introduzida a matéria orgânica a ser degradada. Este balão foi fechado por uma rolha (7) com um orifício onde foi colocado um tubo de plástico (4) ligado a um balão de vidro de 6 litro (1)

de capacidade onde acumulou-se o biogás produzido.

O balão de vidro (1) foi inicialmente preenchido por água, que dependendo da geração de biogás era drenada por um segundo tubo de plástico (5), que partia da rolha (6) instalada

no balão de vidro (1) à proveta (3), onde se registou o volume de água deslocado pela acção do volume de biogás gerado no balão (2).

A carga dos biodigestores, bem como o método de operação das plantas laboratoriais para a geração de biogás, foram variando consoante os requisitos das experiências. A tabela 3.1 abaixo, apresenta de forma resumida em que consistiram as experiências.

Tabela 3.1 Plano experimental

Exp. nº	Biodigestores	Condições da experiência					T(°C)	ST (%)	F.A	In (%)	C/N	Tr (dias)	Esquema de montagem
1	B1	25	8	Manual	-	15	16	Figura 3.4	-	15	12	16	Figura 3.5(b)
	B2	25	8	Contínua	-	19		Figura 3.4					
2	B3	25	6	Manual	-	19	12	Figura 3.4	-	19	17	12	Figura 3.5(b)
	B4	35	6	Manual	-	19		Figura 3.4					
3	B5	25	8	Manual	-	19	17	Figura 3.4	-	19	18	17	Figura 3.4
	B6	25	10	Manual	-	19		Figura 3.4					
	B7	25	8	Manual	10	19		Figura 3.4					
4	B8	25	8	Manual	20	19	18	Figura 3.4	-	19	12	18	Figura 3.4
	B9	25	8	Manual	30	19		Figura 3.4					
	B10	25	8	Manual	-	30		19					Figura 3.4
5	B11	25	8	Manual	-	40	12	Figura 3.4	-	30	8	12	Figura 3.4
	B12	58	8	Manual	-	19		Figura 3.5(b)					
6	B13	58	8	Manual	-	14	8	Figura 3.5(b)	-	19	8	8	Figura 3.5(b)

Onde: F.A – forma de promover a agitação;

In – percentagem de inóculo adicionado;

Tr – tempo de retenção.

Para a 1ª e 2ª experiências; a cama de frangos sujeita a biodegradação foi a do ciclo de criação de 15 dias e para as restantes experiências; foi a do ciclo de criação de 60 dias.

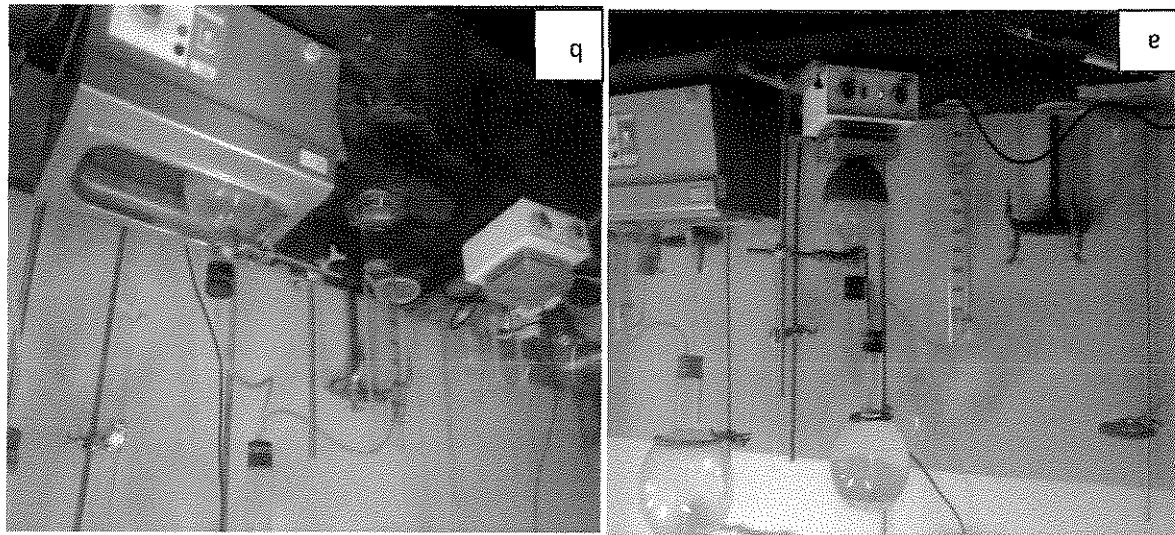


Figura 3.5 Representação das montagens efectuadas durante as experiências laboratoriais: a – montagem para a determinação da contribuição da agitação, b – montagem para a avaliação da contribuição da temperatura.

A agitação contínua foi promovida por um agitador magnético no qual o biodigestor foi assente, figura 3.5 (a).

O aquecimento para a geração de biogás a temperaturas próximas a temperatura tida como óptima 35°C, e as da região termofílica no intervalo de temperaturas de 57□59°C foi promovido pelo banho termoeletrónico, no qual o biodigestor foi imerso, Figura 3.5 (b).

As curvas cumulativas de geração de biogás são apresentadas no capítulo 4.

Para cada experiência foi realizado um ensaio, pois se forem garantidas as mesmas condições operatórias e ambientais para os biodigestores, as curvas serão similares, com um desvio desprezável, facto este constatado por Biquiza (1992) e segundo Isaac (1960) para determinadas condições fixas tais como: a natureza da matéria-prima, grau de agitação e temperatura, os biodigestores deverão produzir a mesma população bacteriana, as mesmas reacções bioquímicas e a mesma constante de velocidade.

3.5. CINÉTICA DAS REACÇÕES

A informação da estequiometria complementa a informação da cinética e estas juntas: são o núcleo para o projecto do biorreactor.

A cinética da bioreacção pode ser obtida por publicação de informação disponível ou pelos dados obtidos experimentalmente pelo processo desenvolvido.

Pesquisas na cinética e velocidade da reacção

Fair e Moore (1932) propuseram uma formulação matemática para o decurso da biodegradação com vista a geração de biogás.

Em suas pesquisas, para uma digestão *batch*, uma curva em formato de S foi obtida depois dum tempo inicial de retardo, a velocidade de produção de biogás cresceu ao máximo e depois decresceu. A primeira parte da curva seguiu uma equação exponencial, enquanto a segunda seguiu uma equação mono molecular.

A aplicação da equação mono molecular foi baseada na assunção de que a velocidade da biodegradação é função da concentração do substrato por decompor. Portanto, a gaseificação pode ser expressa por,

$$\frac{dy}{dt} = k(G - y) \quad (3.5)$$

Onde: $\frac{dy}{dt}$ – Taxa de geração de biogás

k – Constante cinética

G - Volume máximo de gás gerado

y - Volume gerado até ao instante t

Resolvendo a equação diferencial em função de t , tem-se:

$$y = G(1 - e^{-kt}) \quad (3.6)$$

Chen e Hashimoto citados por Biquiza (1992) desenvolveram um modelo cinético para a digestão de esturme animal, baseado na cinética de Contois;

$$B = B_0 \times \left(1 - \frac{\theta \times \mu_{max}}{k} - 1 + k \right) \quad (3.7)$$

$$t_v = \left(\frac{B_0 \times S_0}{\theta} \right) \times \left(1 - \frac{\theta \times \mu_{max}}{k} - 1 + k \right) \quad (3.8)$$

Onde;

B – Produção de metano (L CH₄/g sv adicionado)

B_0 – Produção máxima de metano (L CH₄/g sv adicionado) quando $\theta \rightarrow \infty$

k – Parâmetro cinético (a dimensão)

θ – Tempo de retenção hidráulico – TRH (dias)

μ_{max} – Velocidade específica máxima de desenvolvimento das bactérias (dia⁻¹)

S_0 – Concentração de Sv do influente (g/l)

t_v – Produção volumétrica do gás (L CH₄/l.dia)

Os dois modelos apresentados anteriormente são de fácil análise prática, por envolver termos e variáveis facilmente mensuráveis. A exceção do μ_{max} do segundo modelo, todos os termos podem ser experimentalmente determinados.

Para o presente trabalho os modelos matemáticos que representassem a geração de biogás em função do tempo nos processos de biodegradação nas experiências realizadas foram determinados por regressão com auxílio do pacote informático Microsoft Excel, ver anexo A.3.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A densidade da amostra de carna de frangos do ciclo de criação de 15 dias foi de 1.5 ± 0.2 g/ml e a do ciclo de criação de 60 dias foi de 1.7 ± 0.3 g/ml.

Valores de pH e da percentagem dos sólidos totais e dos sólidos voláteis são apresentados abaixo na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 valores de pH e da percentagem de sólidos totais e voláteis

Reactor	pH	ST		SV		Redução de SV
		Antes	Depois	Antes	Depois	
B1	7.6	5.9	58	16.7	83	83
B2	7.6	6.1	58	11.3	83	80
B5	7.1	6.8	15.8	-	82	75
B6	7.1	6.4	15.8	-	82	66.7
B8	7.1	7.3	15.8	-	82	63.3
B9	7.1	7.2	15.8	-	82	27.7
						65.4

Da tabela se pode verificar que o maior rendimento na conversão da matéria foi atingido no processo em que se obteve maior volume acumulado de biogás: nomeadamente na biodigestão com 30% de inóculo adicionado, cujo rendimento foi de cerca de 65.4% da redução de sólidos voláteis da massa sólida do afluente do biodigestor.

Os dados brutos para o traçado dos gráficos da geração de biogás em função do tempo para cada experiência, constam no anexo A.3.

4.1. CONTRIBUIÇÃO DA AGITAÇÃO

Uma vez que a agitação promove uma distribuição uniforme da matéria orgânica e da temperatura no biodigestor, bem como da população de bactérias, a geração de biogás foi mais rápida no biodigestor com agitação contínua relativamente ao de agitação intermitente, Figura 4.1.

Observa-se que o volume de biogás gerado com a agitação ($0.009 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$) é aproximadamente duas vezes superior ao volume de biogás com agitação intermitente que foi de ($0.004 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$) e prolongou-se por cerca de nove dias comparativamente ao processo de agitação intermitente.

Provavelmente pela agitação contínua promoveu-se maior transferência de massa, isto é, maior difusibilidade do material orgânico entre as fases sólida e líquida, do meio bulk para as células onde ocorrerá a reacção, facilitando a hidrólise (tida como o passo limitante na degradação da matéria) e dissolução de material solúvel.

Com base na observação da figura 4.1, o arranque da geração de gás efectivou-se primeiro com agitação contínua, embora por uma margem pequena de diferença, entretanto, na prática (produção em larga escala) esta margem de diferença pode ser bem maior e significativa tratando-se de volumes de reactores e de cargas de alimentação bem maiores.

Uma vez que não existiu fluxo de entrada e nem de saída de substrato (matéria orgânica) durante a biodegradação, não se verificou uma constância no volume de biogás gerado por agitação bem como pelo volume gerado por agitação manual intermitente, pois o que poderia contribuir para uma manutenção dos microrganismos assegurando, assim, uma constância no volume de biogás gerado, seria a existência de fluxo de entrada e saída de material durante o processo.

SA - volume de biogás gerado por agitação manual intermitente.

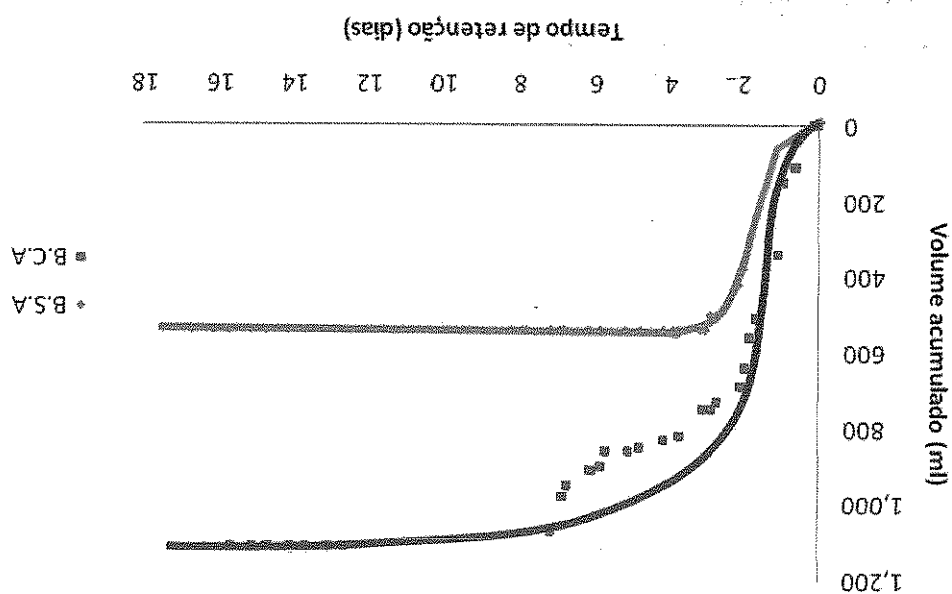
Onde: CA - volume de biogás gerado por agitação contínua.

$$\% = \frac{CA-SA}{SA} \times 100\%$$

(4.1)

A Figura 4.2 ilustra a contribuição da agitação para uma maior geração de biogás no ensaio laboratorial realizado, a produtividade é aqui representado como sendo a percentagem de volume de biogás gerado por agitação acima do volume de gás gerado por agitação manual intermitente, que pode ser traduzido pela fórmula:

Figura 4.1 Taxa de geração de biogás com agitação magnética (B.C.A) e com agitação manual intermitente (B.S.A).



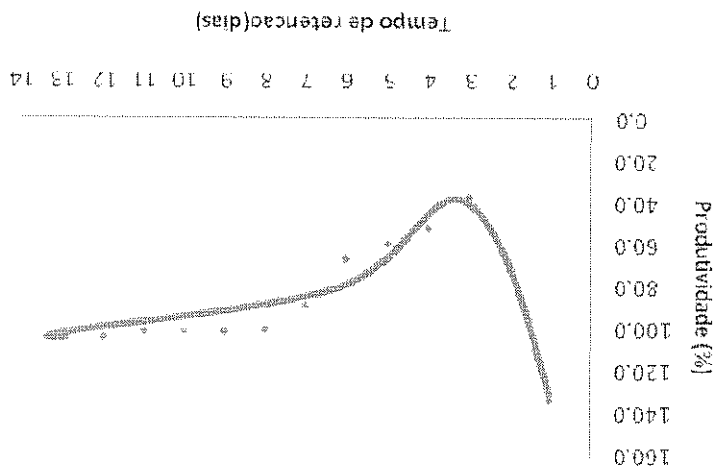


Figura 4.2 Comparação entre a geração de gás com agitação e sem agitação em termos percentuais de volume de gás gerado.

No início o volume de biogás gerado por agitação contínua era superior ao processo de geração de biogás por agitação manual intermitente. No decurso da experiência cresceu a quantidade de biogás gerada com agitação manual intermitente, e decresceu a quantidade gerada por agitação contínua, contribuindo para o decréscimo da produtividade. Processo representado no primeiro troço da figura 4.2.

A produtividade baixou na medida em que a matéria orgânica era convertida, isto porque o esgotamento da matéria era mais acentuado em menor intervalo de tempo quando se promovia a agitação contínua comparada a situação em que a agitação era manual intermitente.

O segundo troço da figura 4.2 (do 3º dia adiante) representa a quantidade de biogás que era continuamente gerada. O incremento da produtividade neste troço não deve ser interpretado como um incremento na taxa de geração de biogás por agitação contínua, mas sim, representa o volume de biogás que continuamente era gerada relativamente à produção de biogás que parou no biodigestor de agitação manual intermitente, pois o volume de biogás gerado por agitação contínua decresceu pelo esgotamento de matéria orgânica no biodigestor.

Pela fraca agitação a geração de biogás no biodigestor de agitação manual intermitente parou ao terceiro dia, provavelmente, pela inibição das bactérias por fraca distribuição de matéria orgânica, e não pela escassez da matéria orgânica, e nem pela acumulação de ácidos voláteis. Pois a concentração de sólidos voláteis, material por ser degradado a quando da inibição era de 83% ST (quantidade significativa por ser degradada), e o valor de pH na ordem 5.9 era ainda favorável para o desenvolvimento das bactérias.

Vários autores, dos quais se podem tomar como exemplo (Asenjo, Juan A. and Merchuck, Jose c. 1994 e McKinney, ross e. 1962) citam a agitação como factor operativo importante na geração de biogás, seja ela mecânica ou por borbulhamento de gás, contudo não se citam intervalos de magnitude para os quais se deve proceder a agitação. O fundamental é que se garanta uma boa distribuição de temperatura e da matéria orgânica no biodigestor.

4.2. CONTRIBUIÇÃO DA TEMPERATURA

A elevação da temperatura favorece o crescimento das bactérias e a solubilidade do substrato.

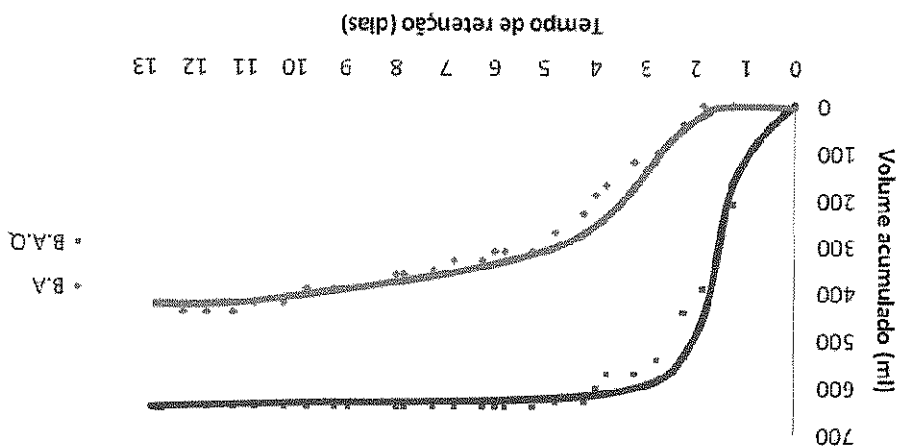


Figura 4.3 taxa de geração de biogás com aquecimento (B.A.Q) na faixa mesofílica 34-36°C e a temperatura ambiente (B.A).

Da Figura 4.3, se observa uma maior geração de volume de biogás de cerca de 0.009 m³.Kg⁻¹ para o biodigestor sujeito ao aquecimento quando comparado com o biodigestor mantido a temperatura ambiente que foi de 0.006 m³.Kg⁻¹. Não só observa-se uma maior produção mas também verifica-se a contribuição da temperatura para o arranque do processo de geração de gás com uma taxa de 200 ml/dia.

A Figura 4.4 ilustra a contribuição do aquecimento para uma maior produção de biogás no ensaio laboratorial realizado, a produtividade é aqui representada como sendo a percentagem de volume de biogás gerado por aquecimento, acima do volume de biogás produzido sem aquecimento. Que pode ser traduzido pela fórmula:

(4.2)

$$\% = \frac{Q - F}{Q} \times 100\%$$

Onde: Q - volume de biogás gerado pelo aquecimento.

F - volume de biogás gerado sem aquecimento.

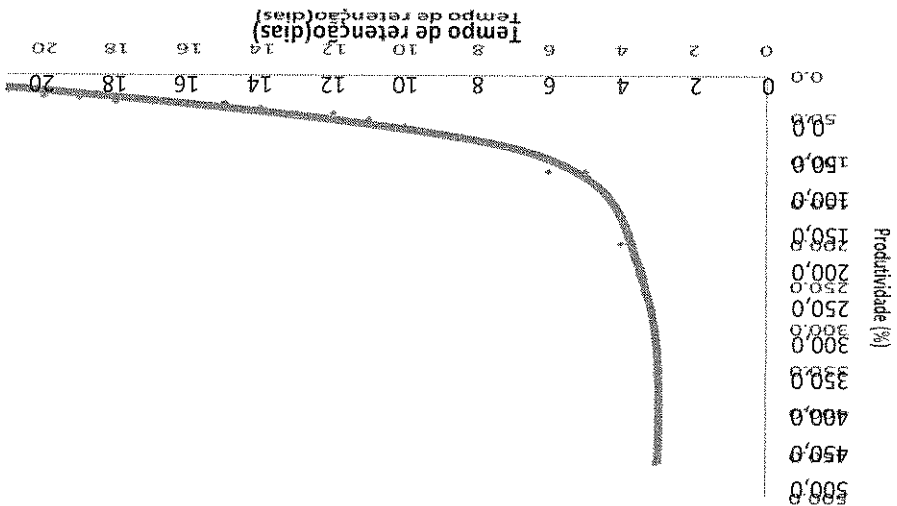


Figura 4.4 Comparação entre a geração de gás com aquecimento e sem aquecimento em termos percentuais de volume de gás gerado.

Observando a figura 4.4, verifica-se uma produtividade acima de 100% até ao 5º dia. O comportamento do gráfico da figura 4.4, é decrescente pois a quantidade de gás gerado no biodigestor sujeito ao aquecimento vai decrescendo contrariamente ao biodigestor mantido a temperatura ambiente, que no decorrer do tempo vai crescendo, contribuindo para redução da diferença percentual de volume de biogás gerado.

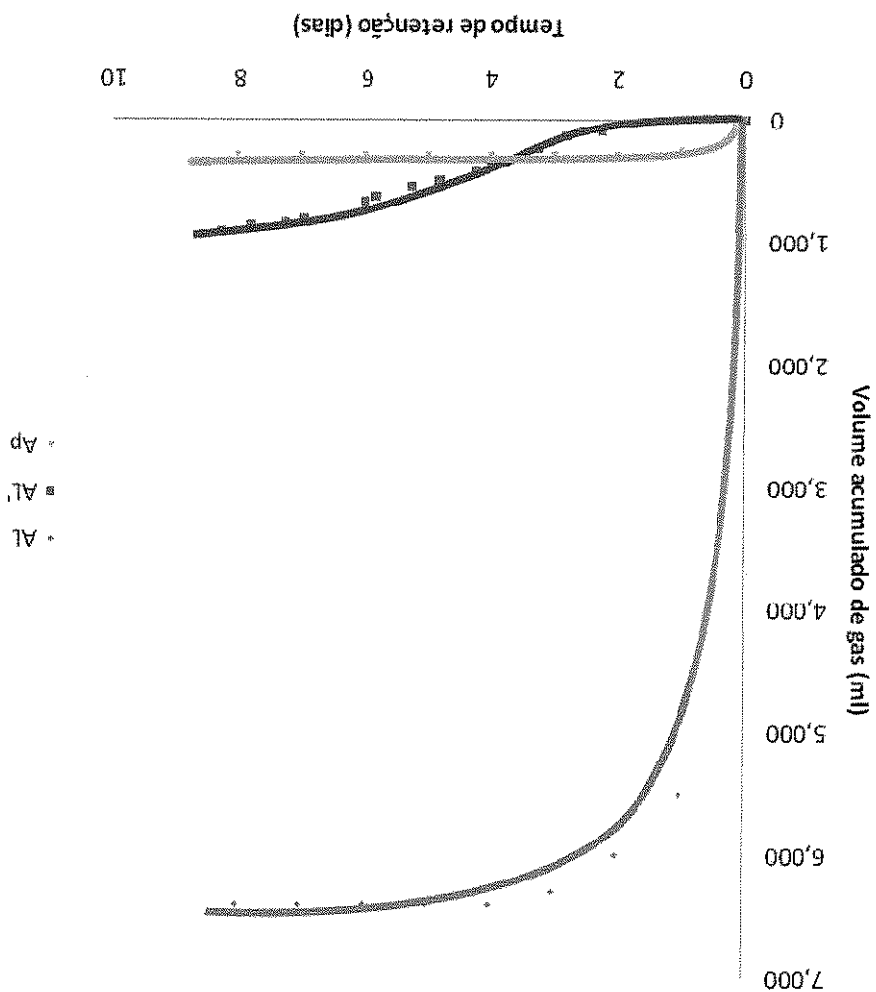


Figura 4.5 Biodigestão de cama de frangos (AL) e dejectos de poedeiras (Ap) na faixa (termofílica 57 – 59 °C), com a excepção de AL' que foi na faixa mesofílica (25°C).

Da Figura 4.5 observa-se um rápido arranque para a geração de biogás para as amostras sujeitas ao aquecimento, embora deferindo acentuadamente no volume de biogás gerado; na ordem de 23 vezes maior ser o volume de gás gerado pela amostra de cama de frangos (AL) cujo volume foi cerca de $0,09 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ em comparação com amostra de dejecto de poedeiras cujo volume foi $0,004 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Esta diferença na eficiência de geração de biogás esteve associada a qualidade do substrato, no que diz respeito a disponibilidade de carbono e nitrogênio. A cama de frango apresentou uma relação de C/N = 19 e a amostra de dejectos de poedeiras uma relação C/N = 14, pois a carga de alimentação para ambos biodigestores foi a mesma, de cerca de 70 g.

O aumento de temperatura para além de ter contribuído para maior volume de biogás gerado, contribuiu também para a redução do tempo de retenção da matéria no biodigestor. Este pode ser verificado analisando o comportamento do gráfico da geração com aquecimento na faixa termofílica (AL) e ao comportamento de geração de biogás a partir da cama de frangos a temperatura ambiente para cargas idênticas de substrato (70 g), a biodigestão na faixa mesofílica 34 – 36 °C gerou em 4 dias um volume acumulado de gás de cerca de 5500 ml, o mesmo volume foi gerado na faixa termofílica em um dia.

Biquiza (1992) cita ter verificado um aumento da degradabilidade dos excrementos de aves com o aumento da temperatura, e a elevação da velocidade da reacção num experimento com excrementos de aves com a carga do biodigestor igual a 64,9 g de excrementos e 570 ml de água num intervalo de temperatura entre 34 - 37°C, com o volume cumulativo de 4000 ml no 13º dia. O contrário verificou-se na experiência deste trabalho; com a carga do biodigestor igual a 70g de amostra de cama e 718 ml de água que até ao 5º dia a geração de biogás parou! com um volume acumulado de cerca de 600 ml, que é extremamente baixo relativamente ao alcançado ao trabalho realizado por Biquiza que até ao 5º dia esteve próximo a 4000ml.

A disparidade de resultados estará associada a concentração da carga do biodigestor e a natureza dos excrementos, uma vez que o material da cama de frangos reduz o potencial da geração de biogás.

4.3. CONTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Cargas bastante diluídas bem como bem concentradas são indesejáveis para o processo, a razão de diluição, isto é, a quantidade de água a dosar é extremamente importante na

fermentação, valor ótimo apresentado por vários autores é a razão de diluição correspondente a 8% dos sólidos totais.

Da figura 4.6 comprova-se, que a concentração de 8% de sólidos totais é a ideal também para a fermentação da cama de frangos, embora, se tenha produzido maior volume de biogás no biodigestor de carga com concentração de 10% de sólidos até ao 5º dia, este valor foi logo depois superado pelo valor da geração de biogás no biodigestor de concentração de 8% de sólidos totais que gerou $0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Outro facto constatado é a desvantagem de poder ocorrer a inibição das bactérias pela acumulação de ácidos ou de amónia pela elevada concentração da carga. Observando o gráfico (figura 4.6), a produção de gás cessa em primeiro lugar no biodigestor de concentração de 10% de sólidos totais com um volume total acumulado de $0.01 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ e em seguida tende a cessar no biodigestor de 8% de sólidos totais, e por último no biodigestor de 6% de sólidos totais cujo volume acumulado foi de $0.006 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$.

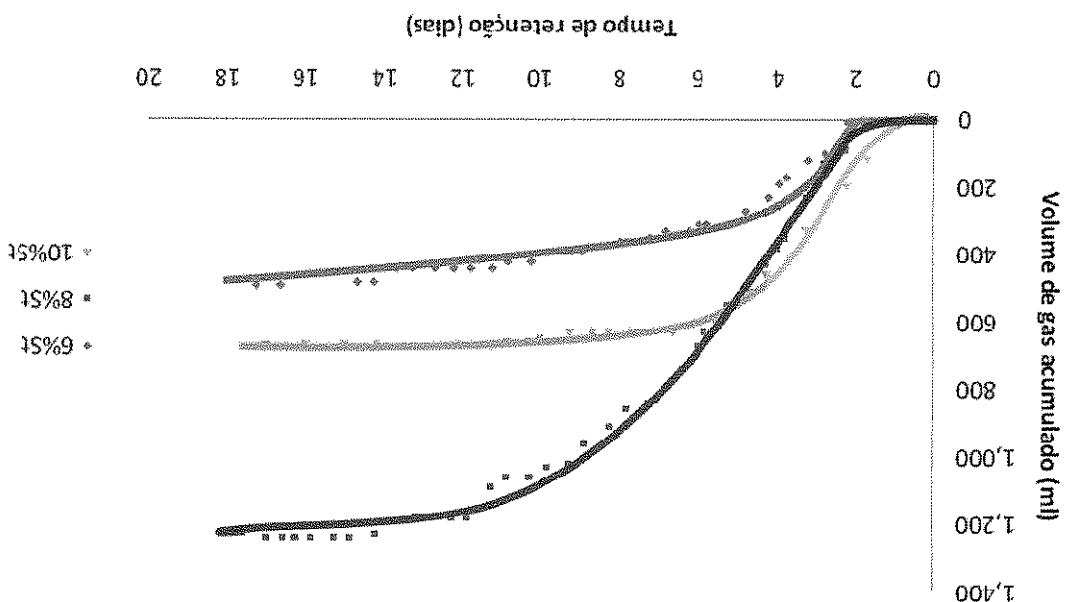


Figura 4.6 Taxa de geração de biogás a diferentes concentrações da carga da alimentação.

A figura 4.7 representa o gráfico da experiência levada a cabo por uma equipe tailandesa com diferentes razões de diluição para excrementos de aves, nele verifica - se o

constatado na experiência do presente trabalho no tocante a uma maior produção de gás a uma razão ótima de diluição, e a probabilidade de ocorrer a inibição por elevação da concentração da carga do biodigestor.

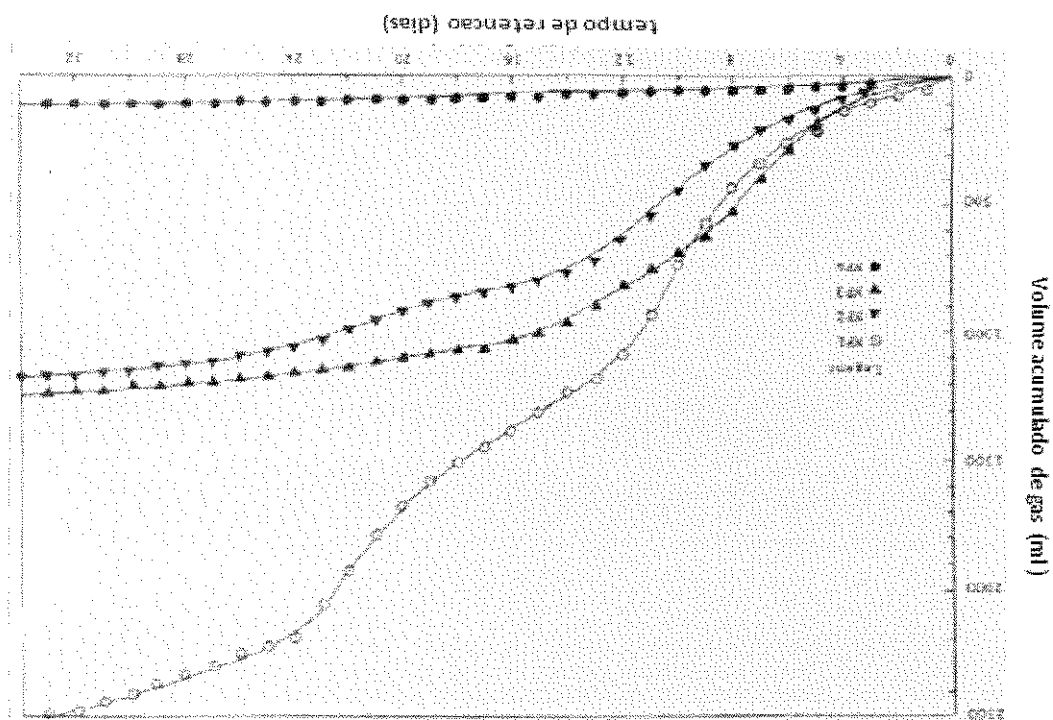


Figura 4.7 Produção de biogás em desperdícios não hidrolisados de aves
Fonte: Traduzido de Loehr (1977).

4.4. CONTRIBUIÇÃO DA INOCULAÇÃO

A introdução duma flora de bactérias já desenvolvidas irá contribuir para um rápido arranque do processo de geração de biogás, pois irá compensar a fase de retardo da produção de biogás, e não só, irá contribuir também, de forma significativa para o volume de biogás gerado.

Observado a figura 4.8, a geração de biogás para o biodigestor que foi inoculado com 30% de inóculo foi cerca de cinco vezes superior a geração de gás no biodigestor sem inóculo

e no biodigestor inoculado por 10%, cujos volumes acumulados foram $0.09 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$, $0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ e $0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$.

Facto curioso nesta experi ncial foi de que o volume de biogás gerado no biodigestor inoculado por 10% ter sido equivalente ao volume de biogás gerado com 20% de inoculo uma vez que se esperava que houvesse um incremento de volume de biogás proporcional a adição de inoculo.

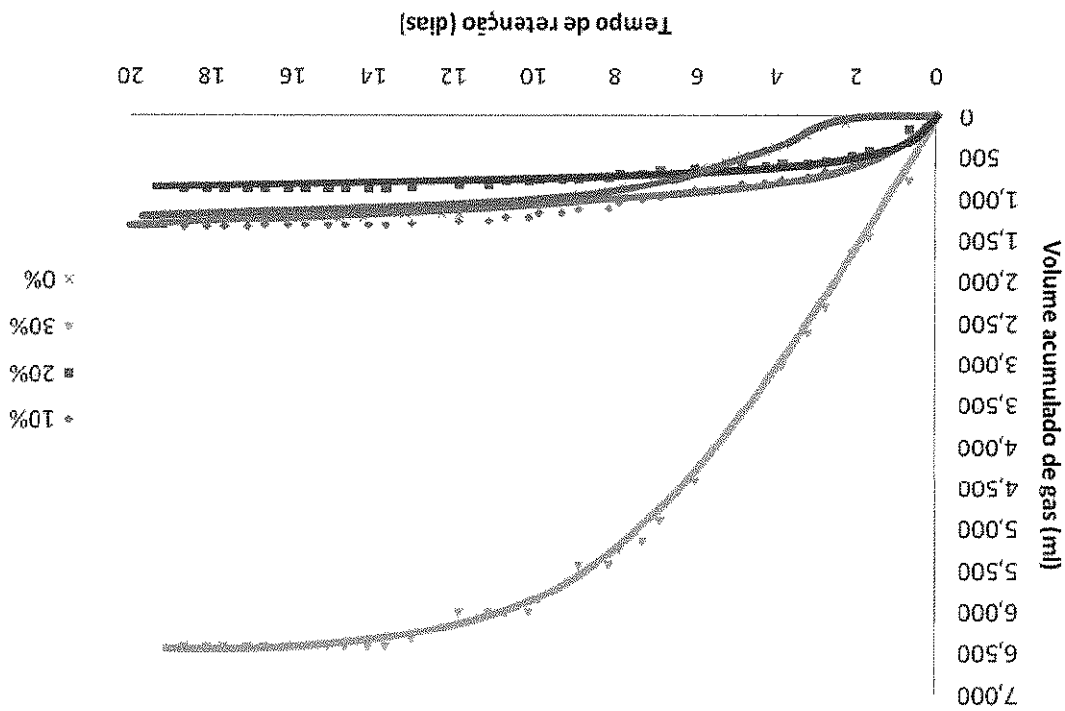


Figura 4.8 Taxa de geração de biogás a diferentes percentagens de inoculo.

A importância da inoculação para o arranque é aqui evidente, a taxa de arranque é mais baixa para biodigestor que não foi inoculado (cerca de 3 dias de retardo), e mais alta para a maior percentagem de inoculo.

Biquiza (1992) no seu trabalho faz menção ao facto adverso de o processo de geração de biogás poder sofrer um abrandamento e cessar, devido a insuficiência na disponibilidade de nutrientes face a uma elevada concentração de bactérias acrescidas a já existente no biodigestor pela adição de inoculo.

Zeeuw e Iettiga, Lucas Jr. et al citados por Santos (2007), demonstraram o efeito da antecipação na produção de biogás quando utilizaram cama de frangos. Concluíram também que o uso de inóculo não somente antecipa o pico da produção de gás como também pode aumentar o potencial efectivo da biomassa. Em concordância com Biquiza (1992), foram de opinião que uma baixa eficiência de inóculo pode influenciar negativamente a produção de biogás, uma vez que o inóculo ocupará um volume que poderia ser preenchido pelo substrato a ser tratado, mas no entanto este efeito presume-se que seja pronunciado a elevadas percentagens de inóculo.

STEIL citado por Lucas Júnior (1996), obteve resultados superiores aos deste trabalho; $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ de biogás por quiliograma de resíduo quando efectuou a biodigestão da cama de frangos utilizando 10% de inóculo e $0.2 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$ de biogás por quiliograma de resíduo ao utilizar 15% de inóculo. No entanto a variação de 5% na surtiu efeito na quantidade de biogás gerado.

Ainda em seu estudo STEIL observou percentagens de redução de SV iguais a 53.45% sem inóculo adicionado, 44.64% e 42.00% para as condições de 10 e 15% respectivamente. Neste trabalho foi observada a redução de SV igual a 65.7 % com 30% de inóculo adicionado, o que pressupõem que a dada percentagem de inóculo o efeito deste é de facto pronunciado.

A diferença das quantidades de biogás gerado por 50% e 20% de inóculo no trabalho realizado por Biquiza (1992) é menos acentuada que a diferença obtida na experiência do presente trabalho de 30% e 20%, o que leva a concluir que, a idade, qualidade do inóculo pode ser provavelmente mais determinante que a quantidade, ou percentagem.

A quantidade de inóculo ideal a adicionar é caso ainda de estudo, pois carece-se de informação literária de qual a quantidade ideal de inóculo a adicionar, os dados fornecidos na literatura são empíricos.

4.5. CONTRIBUIÇÃO DA RELAÇÃO RAZÃO C/N

A disposição de nutrientes nas quantidades ótimas para as bactérias na biodegradação da matéria orgânica é de extrema importância, pois esta vai determinar a composição do biogás bem como a quantidade de biogás gerada.

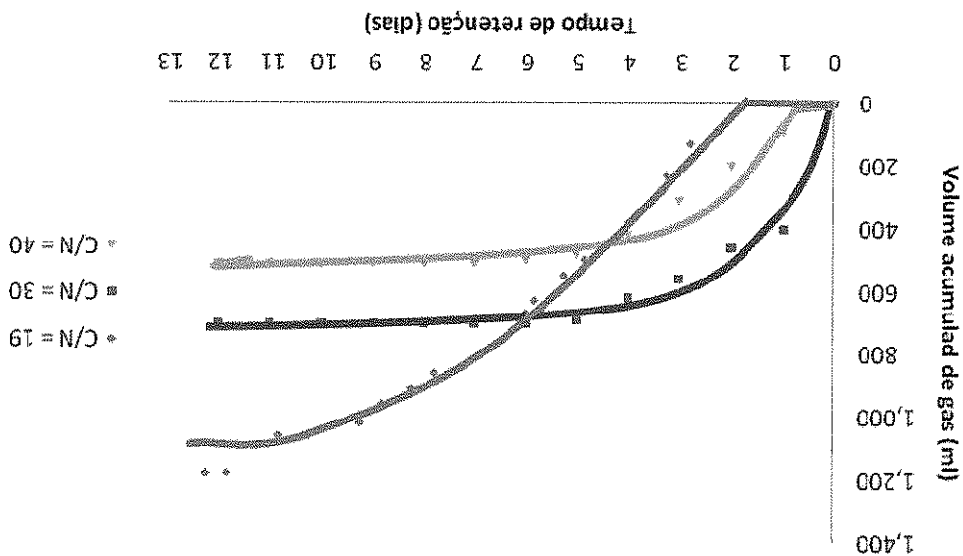


Figura 4.9 Taxa de geração de gás a diferentes razões C/N

Na figura 4.9 são apresentados os gráficos que traduzem a geração de biogás a diferentes relações de carbono e nitrogênio C/N. A maior geração foi conseguida a uma razão C/N = 19 com o volume acumulado de cerca de $0.02 \text{ m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$, a esta razão o arranque foi mais demorado comparativamente as razões de 30 e 40. A razão ótima pertence ao intervalo compreendido entre 20:1 – 30:1, não obstante ter-se conseguido a maior produção a razão de 30 até o 6º dia.

A geração de gás cessou ao 6º dia para as razões de 30 e de 40, que provavelmente se tenha dado pelo esgotamento da matéria orgânica biodegradável as condições operatórias estabelecidas. Matérias celulósicas são altamente resistentes a degradação pelas bactérias anaeróbicas na faixa mesofílica bem como na faixa termofílica.

A maior produção de biogás não ocorreu a razão de C/N = 30 por nesta razão a quantidade de dejectos da carga igual a 47.96 g ser superior a quantidade de dejectos igual a 36.6 g da razão igual a C/N = 40. Veja-se que para a razão C/N = 19 a produção de

biogás foi próxima a produção de biogás a razão de C/N = 40, contudo a massa da amostra de C/N = 19 foi aproximadamente três vezes maior que a massa da razão C/N = 40

O arranque da geração de biogás a razão de 30 deveu-se ao incremento da temperatura quando comparada com a geração a razão igual a C/N = 19, e deveu-se a concentração dos sólidos voláteis quando comparada com a de 40.

4.6. PODER FERTILIZANTE

Da análise dos dados da Tabela 4.2 verifica-se um empobrecimento da matéria em termos da percentagem dos nutrientes caracterizados.

Tabela 4.2 Teores de N, p, K, Ca e Mg na amostra antes e depois da degradação.

Reactor	N (%)	P (mg/g _{amostra})	K (mg/g _{amostra})	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)						
						Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
B1	2.2	0.98	3.7	3.8	13	8	12.15	12.18	17.61	15.13	10.19
B3	2.07	0.97	5.2	4.9	18	6	19.16	10.19	19.18	10.19	15.2
B10	2.07	0.82	5.2	5.2	18	7	19.16	13.56	19.18	15.2	

A redução da concentração dos nutrientes esteve relacionada com a eficiência dos processos em converter a matéria orgânica em compostos mais simples e solúveis, quanto menor for a eficiência na conversão, menor será a concentração dos nutrientes na massa sólida efluente, pois boa parte dos nutrientes encontrar-se-á dissolvida na solução do biodigestor. Facto que pode ser verificado quando comparados os resultados dos três reactores. Os volumes de gás gerados por eles foram: 700ml (B3), 450 ml (B2) e 400 ml (B1).

Aires (2009), estudando a biodegradação anaeróbica da cama de frangos de corte com ou sem separação das fracções sólida e líquida chegou a conclusão que a quantidade (em

massa) dos nutrientes no efluente, diminui com a biodegradação anaeróbica facto que vai de acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

Quanto a perda de nitrogénio, visto que a cama de frango é bastante rica em nitrogénio, tanto que apresentou um a relação C/N baixa, a degradação que cessa quando se esgota o carbono, fica incompleta, o nitrogénio em excesso não é degradado e o azoto liberta-se.

Embora a concentração dos nutrientes tenham reduzido na massa efluente, este efluente provavelmente poderá apresentar-se com maior valor fertilizante visto matéria orgânica complexa insolúvel com a biodegradação, tende a converter-se em matéria simples e solúvel na qual os nutrientes possam estar na forma assimilável pelas plantas.

Em geral, quanto ao potencial de biogás são observadas na literatura enormes variações nas produções de biogás oriundas de resíduos de aves, pois em muitas citações faltam melhor caracterização dos substratos utilizados para determinar o potencial produtivo das camas estudadas (esterco ou cama, tipo de material utilizado como cama, uso e quantidades de inoculo utilizado, bem como a composição do gás gerado). Facto este que concorre para uma disparidade dos resultados da literatura com os resultados deste trabalho.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. CONCLUSÕES

Após a realização dos ensaios e análise dos resultados obtidos chegou-se as seguintes conclusões;

- Embora a serradura seja pouco biodegradável nas condições estudadas, o resíduo cama de frangos pode ser usado como precursor para a geração de biogás.
- A faixa termofílica (57-59 °C) de temperaturas mostrou-se ideal para a biodegradação da cama de frangos contribuindo de maneira significativa para a redução do tempo de retenção do substrato no biodigestor.
- A concentração de sólidos totais ótima para a geração de biogás pela biodegradação deste resíduo foi correspondente a 8%St.
- A percentagem volumétrica de inóculo para este resíduo que possa contribuir de maneira significativa para obtenção de bons picos de produção de biogás e curtos tempos de retenção será provavelmente acima dos 20% e não excedendo os 50%.
- A relação C/N determinante na biodegradação é dependente da natureza dos dejectos que entram na composição da cama, visto que materiais celulósicos são pouco biodegradáveis.
- A biodegradação da cama de frangos foi descrita por modelos polinomiais de 5, 4 e 3º, facto que elucidou a grande variabilidade do volume de biogás gerado diariamente.

5.2. RECOMENDAÇÕES

Para continuidade deste estudo recomenda-se que:

- Se faça o estudo da influência da natureza e da idade do inóculo para a geração de biogás
- Se faça o estudo da influência dos parâmetros operacionais para a composição do gás, do líquido sobrenadante e da lama, resultantes do processo da biodegradação.
- Se faça o estudo da biodegradação deste resíduo com uma caracterização mais completa do processo (balanços mássicos e energéticos).
- Se faça o estudo da interação dos diferentes factores estudados que influenciam a biodegradação, para a optimização do processo de geração de biogás na base da cama de frangos.

6. BIBLIOGRAFIA

- Aires, Airon Magno (2009) – Biodigestão anaeróbica da cama de Frangos de corte como u sem separação das fracções sólida e líquida, dissertação apresentada a Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jacotícabal.
- Almeida, Pedro Dias (1984) – Algumas considerações sobre a aplicação prática de instalações de biogás, 1^{as} jornadas científicas dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Lisboa.
- Asenjo, Juan A. & Merchuck, José c. (1994) – Bioreactor System Design, W.Coortney Mcgregor, California.
- Amarilis De Varennes, (1996). Produtividade dos solos e Ambiente.
- Biquiza, L. D, (1992). A conversão metânica-análise crítico comparativa dos processos e modelos de conversão de resíduos orgânicos e tratamento de águas residuais em Maputo, trabalho de licenciatura.
- Bungay, Henry. R. (1980). *Energy, The Biomass Options*, A wiley – Interscience Publication, New York.
- Cartondo, M. J. T. (1984). Fermentação anaeróbica húmida e seca na produção de energia a partir da biomassa, 1^{as} jornadas científicas dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Lisboa.
- Corbitt, Robert A. (1990), Standard Hand Book of Environmental Engineering, McGraw – Hill, United States of America.
- Crook, Michael, (1979) – *A Chinese Biogas Manual*, Arian Van Boren, London.
- Hill, D.T. (1983). *Design parameters and operating characteristics of animal waste Anaerobic Digestion Systems – Swine and Poultry*. Agricultural wastes, V.5.
- Loehr, Raymond c. (1977). *Food, fertilizer and agriculture residues-proceedings of the 1977 cornell agricultural waste management conference- Ann Arbor science, USA.*

Lucas Jr. *et al* (1993). Avaliação do uso de inoculo no desempenho de biodigestores abastecidos com esturme de frangos de corte com cama de maravalha.

Lucas Jr *et al*. (1996). Uso da cama de frangos com maravalha em biodigestores batelada, in: congresso brasileiro de engenharia agrícola e II congresso latino-americano de engenharia agrícola.

Lucas Júnior *et al*. (2000). Aproveitamento de resíduos da indústria avícola para a produção de biogás, Simpósio sobre resíduos da produção avícola. http://homologa.ambiente.sp.gov.br/biogas/docs/artigos_dissertacoes/lucas_junior_santos.pdf (12 de Novembro de 2010).

Marques, *et al*. (1984). *Estudo da produção de biogás a partir de resíduos agro – pecuários*, 1^{as} jornadas científicas dos Países de Língua Oficial Portuguesa, Lisboa.

McKinney, Ross e. (1962). *Microbiology for Sanitary Engineers*, McGraw – Hill Book Company, United States of America.

Mahadevaswamy, M. Venkataraman, L.V., (1986). *Bionconversion of poultry dropping for biogas and algal production*. Agricultural wastes, V.8.

Nationally academy of science (1975).

Santos *et al*, (2007). Avaliação do desempenho de um aquecedor para aves adaptado para utilizar biogás como combustível. Engenharia Agrícola, Jaboticaba, V.27, n.3.

Anexos

DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE ÁGUA A ADICIONAR PARA UMA DADA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS

Determina-se em primeiro, que quantidade de matéria pretende-se degradar;

Determina-se em segundo a percentagem de sólidos totais contidos na amostra;

Determina-se a densidade da amostra;

Determina-se o volume da amostra a concentração de sólidos totais anteriormente determinada, pela seguinte fórmula;

(A1.1)

$$v_a = \frac{m_a}{\rho * \%ST}$$

Onde: v_a - volume da amostra

m_a - Massa da amostra

ρ - Densidade da amostra

$\%ST$ - Percentagem de sólidos totais na amostra

Determinação do volume do diluído (mistura de água e amostra) a percentagem de sólidos que se pretende diluir.

(A1.2)

$$v_a = \frac{m_a}{\rho * \%ST}$$

Onde: v_a - volume do diluído

A quantidade de água para a diluição (v_{ac}) é dada pela diferença do volume do diluído e da amostra.

(A1.3)

$$v_{ac} = v_d - v_a$$

DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES DE MATERIAL A DOSEAR PARA UMA ALIMENTAÇÃO MISTA DO REACTOR PARA UMA RAZÃO (C/N) PREVIAMENTE ESTABELECID.

No presente trabalho foram preparadas duas cargas de alimentação do biodigestor, uma com uma razão de C/N = 30 e a outra com C/N = 40. Para tal foi preciso determinar a razão C/N da amostra uma vez conhecida a percentagem de carbono e nitrogénio que a amostra de frango continha.

Uma vez conhecida a razão de C/N da cama colhida numa pequena criação do bairro laiane, que foi igual a 19 houve a necessidade de combinar a amostra com material com uma razão de C/N elevada, desta feita, foi colhida uma amostra de serradura crua e fina, e com base nas Tabelas A2.3; A2.4, presentes no anexo A2.

Serradura crua		Cama de frango	
N (%)	C (%)	0.1	51.1
2.07	40	511	19

Cálculo das massas a dosear.

Elemento	Esterco	Serradura	Total
Carbono	A*0.40	B*0.511	A*0.40 + B*0.511
Nitrogénio	A*0.0275	B*0.001	A*0.027 + B*0.001

Anexo 1

Sendo A, a massa de esterco a dosear e B a massa de serradura a dosear, a sua soma deve ser igual a 70g que é a massa equivalente a carga do biodigestor pretendida, portanto;

(A1.4)

$$A + B = 70$$

Isolando B da equação (1.0), teremos;

(A1.5)

$$B = 70 - A$$

Fazendo a razão total da massa total de carbono e nitrogênio igual a razão

predefinida teremos;

(A1.6)

$$\frac{0.40 * A + 0.511 * B}{0.0207 * A + 0.001 * B} = C/N$$

Onde: C/N – é a razão pré-definida que se pretende alcançar com a mistura de serradura crua e amostra de cama de frango.

Resultados

As massas de serradura assim como de esterco foram determinadas resolvendo o seguinte sistema;

$$\begin{cases} \frac{0.40 * A + 0.511 * B}{0.0207 * A + 0.001 * B} = \frac{C}{N} \\ A + B = 70 \end{cases}$$

Para a razão de C/N = 30, a massa de A = 47.96 g e B = 22.04 g. para a razão de C/N = 40, a massa de A = 36.6 g e de B = 33.64 g

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DA AMOSTRA

Para determinar a densidade da amostra, pesa-se a amostra, e de seguida a amostra é introduzida num recipiente graduado (exemplo: uma proveta graduada) contendo um líquido de densidade e volume conhecido, preferencialmente água, regista-se o volume do líquido deslocado pela introdução da amostra e com base na fórmula (4.0) determina-se a densidade.

(A1.7)

$$p = \frac{p_a * V_a}{v_a}$$

Onde: p – Densidade da amostra

p_a – Densidade de água

V_a - Volume de água

v_a - Volume da amostra

DETERMINAÇÃO DO pH

O pH é comumente determinado potenciometricamente no líquido sobrenadante que se encontra em equilíbrio com a suspensão com a amostra do solo. A razão de mistura de amostra do solo e água é 1:5/2.

Procedimento

Pese cerca de 20g de amostra seca, transfira para um copo e adicione 50 ml de água destilada. Agite mecanicamente durante duas horas.

Deixe a suspensão sedimentar, meça o pH no líquido sobrenadante.

DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO.

Generalidades

Metais em solução podem ser determinados por espectrofotometria de absorção atômica, o método é simples, rápido e aplicável para um vasto número de metais.

No entanto é necessário concentrar a solução ou usar um solvente para obter máxima sensibilidade. Porque a chama oxida os metais para estados de valência elevados, somente a concentração total do metal poderá ser medida.

A espectrofotometria de absorção atômica assemelha-se a espectrofotometria de chamas no que concerne a aspiração da amostra a uma chama e a sua atomização. Na absorção atômica é medida a quantidade de luz absorvida num detector. A quantidade de mais sensível pois ela depende dos átomos livres não excitados. A quantidade de átomos absorvida na chama é proporcional a concentração do elemento na amostra.

Interferência

A interferência na determinação de cálcio e magnésio poderá ser eliminada pela adição de lantânio.

Equipamentos

Espectrofotometro de absorção atômica.

Bico de gás

Auto clave

Funis de separação – 250m, de preferência com teflon, para extração com solventes orgânicos

Centrifugadora (opcional)

Objectos de vidro – todos os objectos de vidro deveram ser lavados por 1 + 1 HNO₃, e de seguida por água destilada, para evitar erros de contaminação. Frascos de

polietileno são recomendados para o armazenamento pela fraca predominância de metais em sua constituição e pela não polaridade de suas superfícies.

Reagentes

Água destilada.

Ácido nítrico concentrado

Stock metals solution – stock lantânio reagent

Solução padrão de metal – prepare uma série de soluções de 5 a 1000 µg/l pela diluição apropriada da solução do stock metal

Combustível e oxidante

Reagentes específicos para metais específicos.

Procedimentos

Dissolva 58,65 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , em 250 ml de HCl concentrado. Dilua com água destilada até perfazer um volume de 1000 ml, para obter uma concentração de 5 g La/100ml. Adicione lentamente ácido até o material estar dissolvido. Adicione quantidades suficientes desta solução para standards de magnésio, com objectivo de obter uma solução final de trabalho de cerca de 1 g La/100 ml volume.

Acidule todas amostras com 1 ml de ácido nítrico concentrado por 100 ml de amostra e auto clave a 121 °C por uma hora para solubilizar a matéria particulada. Reajuste o volume se necessário.

Pela variedades de espectrofotômetros (figura A.1, espectrofotometro usado no presente trabalho), será difícil formular um procedimento com os aparelhos, portanto dever se a seguir as recomendações do fabricante.

Prepare uma amostra em branco e uma de magnésio padrão, de acordo com a seguinte escala:

0-1, 0-10, ou 0-100 mg/l. Inicie com o padrão mais elevado de calibração e trabalhe até a mais diluída. Faça a medição a 589 nm. Repita a operação com ambas, soluções standards e amostras, a um número suficiente para garantir uma boa leitura. Construa a curva de calibração das soluções padrão de magnésio. Determine a concentração de magnésio na amostra consultando a curva de calibração.

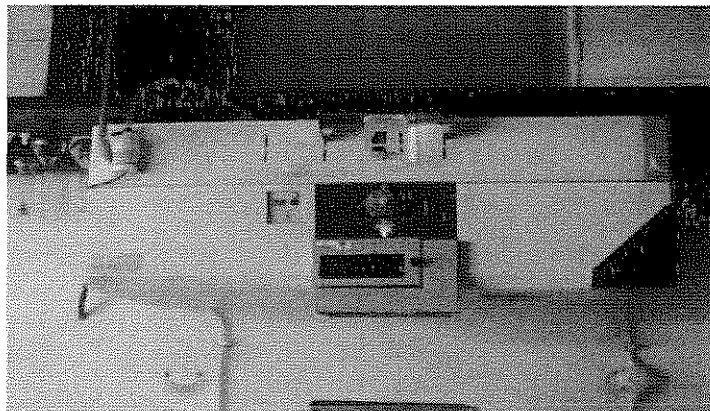


Figura A.1. Espectrofotômetro de absorção atômica AA – 6800 Shimadzu

DETERMINAÇÃO DO N-TOTAL NO SOLO (SEGUNDO KJELDAHL)

Introdução

O nitrogênio total pode ser determinado segundo o método de KJELDAHL, que implica uma digestão da amostra provocando a transformação do nitrogênio orgânico em amônio (NH_4^+).

Na digestão usa-se ácido sulfúrico concentrado com sulfato de potássio na presença de selênio e sulfato de cobre como catalisadores.

Depois da digestão, o amônio é destilado na presença de NaOH. O gás amoníaco (NH_3) daqui libertado é recolhido numa solução de ácido bórico e titulado com ácido clorídrico.

Reagentes

- Ácido sulfúrico concentrado
 - Catalisador; pese 1.5 g de selênio e 10 g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e moa no almofariz, junte 100 g de sulfato de sódio e misture bem
 - Hidróxido de sódio 25 %; dissolva 250 g de NaOH em aproximadamente 600 ml de água destilada, deixe arrefecer. Perfazer o volume até 1000 ml.
 - Ácido bórico 1 %; pese 10 g de ácido bórico para um balão volumétrico de 1000 ml, dissolva e perfaza o volume com água destilada até a marca
 - Indicador misto: pese 0.15 g de bromocresol verde e 0.10 g de vermelho de metil e dissolva em 100 ml álcool etílico. Guardar num frasco castanho.
 - Ácido clorídrico 0.01 N; pipete 9.8 ml HCl concentrado (32 %, densidade 1.160 g/l) para um balão de 1000 ml com aproximadamente 500 ml água destilada. Destilada. Deixe arrefecer e perfaza até a marca. A concentração da solução e de 0.100 mol/l (0.1N). De seguida pipete 50 ml dessa solução para um balão de 500 ml e perfaza com água destilada até a marca. A concentração da solução e 0.01 N.
- Alternativamente, esta solução pode ser preparada com uso duma ampola (Merck, titrisol no. 9974).

Equipamentos e materiais:

- Aparelhagem de digestão "micro-kjeldahl " com balões de 100 ml, equipada com extractor de vapores. Marca: Gerhardt digestion unit e "Turbosog acid scrubber".
- Destilador a vapor (figura 0.0).
- Bureta, erlenmeyer 250 ml, pipetas etc.



Figura A.2. Destilador a vapor Buchi-modelo 321/430

DIGESTÃO DA AMOSTRA

Princípio do método

A amostra é tratada com uma mistura de ácido sulfúrico, selênio e ácido salicílico. O ácido salicílico forma um composto com os nitratos presentes para evitar perdas do nitrogênio na forma de nitratos. A digestão actual e então iniciada com o peróxido de hidrogênio, e nesta fase a maior parte de matéria orgânica e oxidada. Após a decomposição do excesso de peróxido de hidrogênio, a digestão é completa pelo ácido sulfúrico a elevadas temperaturas com selênio como catalisador.

O nitrogênio é convertido em amônia (como sulfato) e o fósforo e convertido em fosfato. Nesta digestão também podem ser determinado o K, Ca, Mg, Zn e Mn.

Equipamentos

Bloco de digestão com tubos de 75 ml. O bloco deverá ser introduzido num extractor.

Reagentes

- Mistura de ácido sulfúrico e selênio, solução stock.
Pese 3,5 g de pó de selênio num vidro de relógio

Cuidadosamente e devagar introduza 1l de ácido sulfúrico concentrado H₂SO₄ num beaker de 2 l.

Transfira a massa de selênio neste beaker.

Cubra o beaker com um vidro de relógio

Dissolva o selênio aquecendo o beaker no intervalo de 4 a 5 horas a 300 °C. A cor preta original torna-se num amarelo claro passando primeiro por um azul-escuro.

Deixe a solução fresca/morna.

- Mistura da digestão

Pese 10.08 g de ácido salicílico

Adicione o ácido salicílico a 150 ml de ácido sulfúrico e a mistura de selênio.

Dissolva por agitação.

Esta solução é estável somente por 48 horas.

150 ml da mistura de digestão é suficiente para a digestão de 50 amostras.

- Peróxido de hidrogênio a 30 %.

Procedimento da digestão

Seque a amostra da planta durante toda a noite a 70°C.

No dia seguinte arrefeça a amostra num excitador por duas horas

Pese 0.300 g de amostra seca e introduza num tubo de digestão de 75 ml. Inclua uma amostra padrão e duas amostras em branco em cada série.

Adicione 2.5 ml da mistura de digestão com uma pipeta automática.

Agite até toda a amostra estiver misturada.

Deixe por duas horas, ou por toda a noite de preferência

Introduza os tubos de digestão num bloco de digestão

Deixe por duas horas a 100 °C

Remova os tubos para que arrefeam.

Devagar e cuidadosamente adicione 1ml de peróxido de hidrogénio a 30 %, a reacção é violenta.

Misture completamente o conteúdo dos tubos com cuidado.

Após a reacção tiver cessado repita os dois passos anteriores por duas vezes.

Remova o tubo de digestão do bloco de digestão e deixe arrefecer

Adicione cerca de 20 ml de água destilada e agite. Preencha o volume para 75.0 ml com água destilada.

Nota – após a mistura da amostra com a mistura de digestão, duas horas são necessárias para a formação dos compostos do ácido nítrico – salicílico.

Procedimentos para a determinação do N.

Depois da destilação titule a solução destilada (cor verde) com solução de ácido clorídrico 0.01 N, até a cor mudar para vermelho.

Cálculos

$$N (\%) = (A_1 - B_1) * N (HCl) * \frac{peso\ M(N)}{d * 10} * f \quad (A1.8)$$

Onde:

A₁ – ml gastos na titulação da amostra

B₁ – ml gastos na titulação do ensaio em branco

N – normalidade da solução de HCl

Peso M (N) – peso molecular do nitrogénio (14 g/mol)

P – peso da amostra

f – factor da humidade = [H (%) + 100] / 100

DETERMINAÇÃO DE CARBONO E MATÉRIA ORGÂNICA SEGUNDO WALKLEY E BLACK.

Introdução

O método segundo walkley and black é baseado na oxidação da matéria orgânica (MO) com dicromato de potássio.

A reação, na presença de ácido sulfúrico, é a seguinte:



Depois da reação, o excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ da quantidade adicionada no começo da determinação é determinado por titulação com sulfato de amônio-ferroso $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.25 N.

Com conhecimento da concentração do dicromato de potássio no início, pode se calcular a quantidade de carbono que reagiu com dicromático de potássio (a diferença).

Materiais necessários

- Erlenmeyers de 250 ml (lavados com ácido crômico).
- Bureta para a solução de dicromato de potássio de 1 N.
- 1 Bureta semi-automática para a solução de sulfato de amônio-ferroso
- 1 Almotariz de ágata
- 1 Crivo de 0.5 mm de malha.

Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado.
- Solução de dicromato de potássio, 1 N; dissolve 49.04 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (seco a 105 °C, durante 6 horas) na água num balão volumétrico de um litro e encha até a marca.

- Solução de amônio-ferroso, 0.25 N; dissolva 98.04 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água num balão volumétrico de 1000 ml adicione água até cerca de 700 ml e agite até o sal estar completamente dissolvido. Adicione 20 ml de ácido sulfúrico, deixe arrefecer e perfaça, até a marca.
- Indicador de ferroína; 0.025 M em solução, Merck no. 9193.

Procedimento

Retire uma quantidade suficiente da sua amostra (seca ao ar) e coloque-a no almofariz. Moa a amostra e passe-a pelo crivo de 0.5 mm. Estime a percentagem de MO da sua amostra:

Pese uma quantidade entre 0.1 a 0.5 g das amostras de solo (dependendo do teor da MO) para balões de erlenmeyer de 250 ml.

Assim quando MO < 5 % pese 0.5 g

5 % < MO < 12 %

peça 0.2 g

MO > 12 %

peça 0.1 g

Adicione exactamente 5 ml de dicromato de potássio 1 N, medidos com bureta.

Adicione 10 ml de H_2SO_4 concentrado usando a proveta (com cuidado) agite durante 1 minuto.

Deixe em repouso por 30 minutos.

Prepare dois ensaios em branco da seguinte maneira: junte exactamente 5 ml de dicromato de potássio (1000ml) de H_2SO_4 concentrado. Trate os ensaios em branco como as amostras.

Deite 80 ml de água destilada nas amostras e ensaios em branco e adicione 2-4 gotas do indicador. Misture bem.

Titule primeiro os ensaios em branco com sulfato de amônio-ferroso. No fim da titulação forma-se uma cor verde que no ponto de equivalência muda para vermelho-acastanhado. Anote o número de mililitros gasto na titulação, e guarde a solução de sulfato de amônio-ferroso para a determinação da normalidade exata. Continue com a titulação das amostras. Caso as amostras gastem menos que 5 ml de solução de sulfato de amônio-ferroso, repita o ensaio com uma menor quantidade da amostra.

Determinação da normalidade exata de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Determine a normalidade exata da solução de sulfato de amônio-ferroso da seguinte maneira: adicione ao ensaio em branco 5 ml de dicromato com a bureta e titule de novo.

Cálculos (segundo walkey e black) – fonte INIA:

$$\text{A normalidade } t = \frac{5,00 \times 1,000}{T}$$

Onde: T- ml de sulfato de amônia-ferroso gastos na titulação de 5.00 ml de dicromato de potássio.

$$\text{Carbono (\%)} = 0.396 * n * (\text{B}_2 - \text{A}_2) * (f/p)$$

$$\text{Matéria orgânica (\%)} = 0.6827 * n * (\text{B}_2 - \text{A}_2) * (f/p)$$

Onde:

A₂ – ml de sulfato de amônio-ferroso gastos na titulação da amostra.

B₂ – ml de sulfato de amônio-ferroso gastos na titulação do ensaio em branco.

n – normalidade exata de solução de sulfato de amônio - ferroso.

p – peso da amostra (g)

$$f = \text{factor de humidade} = [H (\%) + 100] / 100.$$

A tabela a seguir indica as classes de teores de matéria orgânica e seus componentes principais.

Fonte : "agrcultural compendium" (elsevier, ed).

Classe	matéria orgânica	C – orgânico	N – total	C/N
Total (%)	total (%)	(%)	(p/p)	
Turfa	> 10.0			
Muito alto	> 6.0	> 3.50	> 0.30	> 25
Alto	4.3 – 6.0	2.51 – 3.50	0.23 – 0.30	16 – 25
Medio	2.1 – 4.2	1.26 – 2.50	0.13 – 0.23	11-15
Baixo	1.0 – 2.0	0.60 – 1.25	0.95 – 0.13	8 – 10
Muito baixo	< 1.0	< 0.60	< 0.950	< 8

N.B. as colunas desta tabela devem ser considerados independentemente. Não existe uma relação bem definida entre teores de matéria orgânica e seus componentes, e muito menos com a relação C/N.

No presente trabalho as massas tomadas estiveram compreendidas no intervalo de 0.02 – 0.05g. o crivo usado foi de 0.355 mm de malha.

DETERMINAÇÃO DE P – TOTAL

Princípio do método

Este método é usado para determinar por espectrofotometria a concentração de fósforo. Ele baseia-se no princípio de que numa amostra ácida contendo ambos molibdato e ortofosfato, um fosfato de molibdenio é formado.



Em presença de um agente redutor, o Mo^{6+} do complexo é reduzido para Mo^{3+} e/ou Mo^{5+} , que possui uma cor azul característica. A intensidade da cor azul varia de acordo com a concentração dos fosfatos bem como com o pH e as condições redox da amostra.

O Sb é adicionado com vista a melhorar a formação do complexo azul de fosfomolibdenio que absorve fortemente não só no espectro visível (720 nm) mas também próximo ao infravermelho (880 nm).

Somente parte do Mo^{6+} será reduzida. Por isso, amostras que contenham elevadas concentrações de fósforo não poderão ser diluídas uma vez formada a cor azul.

Reagentes e equipamentos

- Ácido sulfúrico 1 M: dilua 56 ml de H_2SO_4 ($\rho = 1.84 \text{ g/cm}^3$) em 500 ml de água destilada num balão volumétrico de 1000 ml. Misture, e deixe a mistura arrefecer, e perfaga o volume com água destilada.
- Molibdato de amônio: dissolva 40g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água num balão de 1000 ml. Conserve a solução num recipiente de vidro pyrex.
- Tartarato amoniacal de potássio: dissolva 1.3715 g de K-Sb-tartarato em água destilada um balão volumétrico de 500 ml.
- Agente Anticoagulante: agente humidificador Aerosol 22.
- Mistura de reagente I: adicione sucessivamente com um cilindro graduado 100 ml de 1.0 M H_2SO_4 mistura tal adição.

30ml de solução de NH_4 -molibdato

10 ml de solução de K-Sb-tartarato

Diluição e mistura do reagente I: misture 60 ml do reagente misturado com 25 ml de água e com 0,5 ml de Aerosol 22

Reagente II: dissolva 0,60 g de ácido ascórbico em 100 ml de água destilada num balão volumétrico. (prepare as soluções diariamente).

Solução padrão 500 mg l^{-1} de P: dissolva 2,19 g de KH_2PO_4 em água destilada num balão volumétrico de 1000 ml e perfaga o volume.

Solução padrão diluída, 50 mg l^{-1} de P: pipete 10 ml da solução standard para um balão volumétrico de 100 ml e perfaga o volume com água destilada.

Serie standard

Pipete para um balão volumétrico de 100 ml, que já contenha cerca de 50 ml de água destilada, 5 ml da mistura de digestão (H_2SO_4 -Se). Misture e deixe a mistura arrefecer. Depois adicione respectivamente 0,2-0,4-0,6-0,8-0,10-0 ml da solução standard diluída. Dilua e perfaga o volume com água destilada. Esta serie standard contém 0-1-2-3-4-5 mg l^{-1} de fósforo.

- Espectrofotometro (Figura A.3), apto para medições a 882nm
- Material de vidro



Figura A.3 UV/VIS espectrofotometro lambda 1 Perkin - Elmer

Metodologia

Pipete 1 ml respectivamente a série padrão, a amostra digerida e o branco para os tubos de ensaio. Adicione 3 ml da solução diluída do reagente I e misture, depois adicione 1 ml do reagente II e misture novamente. Deixe pelo menos por uma hora para que a cor azul atinja o seu máximo de intensidade. (esta cor é estável pelo menos por 10 horas) meça a intensidade da cor azul n comprimento de onda equivalente a 880 nm.

Cálculos

A concentração do fósforo total no solo é:

$$P \text{ (mg Kg}^{-1} \text{ de solo)} = (a - b) \times 0.050 \times \frac{1000}{W_s} = \frac{1000}{50} \times W_s \times (a - b)$$

Onde: a – concentração de P determinada na amostra (mg l⁻¹)

b – concentração de fósforo no ensaio em branco (mg l⁻¹)

W_s – massa de solo.

DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO

Introdução

O potássio é determinado por espectrofotometria de chama. Esta técnica é baseada no facto que os átomos libertados e excitados, de potássio, emitem luz num comprimento de onda específico.

Para vaporizar a solução, atomizar e excitar, usa-se uma chama de propano (ou butano) misturado com ar.

Potássio é um elemento excepcional, emite luz numa intensidade suficiente, com os resultados com espectrofotometria de chama podem ser excelentes.

Comprimentos de onda específicos para K é 766,5 nm.

A intensidade da luz emitida, varia linearmente com a concentração de cada elemento, com uso duma curva de calibração (concentração Vs absorbança) podemos calcular a concentração de K na solução em análise, consequentemente a concentração no solo.

A presença dos outros elementos em solução podem provocar erros devido formação de óxidos como por exemplo CaO , que emite luz num comprimento de onda próximo de 766,5 nm. A formação desses óxidos pode ser evitadas com a adição de cério e alumínio.

Reagentes e equipamento

- Espectrofotometro de chama equipado com filtros de K (Figura A.4).
- Copos, agua destilada, pipetas, tubos de ensaio etc.
- Acetato de amônia 1M
- Dissolver 77 g de acetato de amônia num litro de água destilada, use um balão volumétrico.
- Solução de Cs/Al
- Dissolver 10g CsCl e 250g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ num litro de água destilada.

- HCl 1,5 M
- Diluir 125 ml de HCl ate um litro com água destilada
- Solução padrão de K.
- Solução de K de 1000 mg/l (na água destilada)
- Solução de Na de 1000 mg/l (na água destilada)
- Preparação da solução padrão (K: 500 mg/l)
- Preparar para cada balão de 100 ml, 50 ml do padrão de K, perfazer o volume com água destilada.



Figura A.4. Espectrofotometro de chama A.L - 675

Procedimentos

Faça uma série de padrões da seguinte forma: pipete 0-1-2-3-4 e 5 ml d solução padrão para balões volumétricos de 50 ml. Junte 10 ml HCl 3 M, 25 ml de acetato de amônio 1M, e 5 ml solução tampão Cs/Al. perfaza com água destilada ate a marca. As concentrações da serie padrão são:

K: 0-10-20-30-40-50 mg/l

Na:0-4-8-12-16-20 mg/l

Pipete 5 ml de cada amostra para um copo de polietileno de 25 ml ou para um tubo plástico, e junte 4 ml da solução tampão Cs/Al.

Calibre o galvanômetro do espectrofotômetro a zero com o padrão 0.0 mg/l e afine o galvanômetro a 100 mg/l com o padrão mais alto.

Meça a absorvância de cada padrão e cada extracto da amostra. (quando uma amostra tiver uma concentração mais elevada que o último padrão, dilua a amostra e volte a medir.

Construa para, para os padrões, um gráfico da absorvância vs a concentração K na Solução.

Tabela A2.1. Valores aproximados de percentagem de nitrogênio e razão C/N de vários desperdícios (na base seca)

Material	N (%) ^(b)	C/N
<i>Desperdícios de Animais</i>		
Urina	15-18	0.8
Sangue	10-14	3
Fish scraps	6.5-10	5.1 ^(c)
Mistura de desperdício de matadouros	7-10	2
Estume de aves domésticas	6.3	-
Estume de ovelha	3.8	-
Estume de porco	3.8	-
Estume de cavalo	2.3	25 ^(c)
Estume de vaca	1.7	18 ^(c)
Farmyard manure (average)	2.15	14
<i>Night soil</i>	5.5-6.5	6-10
Desperdícios de plantas		
Young grass clippings (feno)	4.0	12
Grass clippings (media de mistura)	2.4	19
Beldroega	4.5	8
Amaranthus	3.6	11
Cockfoot	2.6	19
Luzerna	2.4-3.0	16-20
Alga marítima	1.9	19
Cut straw	1.1	48
Desperdício de linho	1.0	58
Wheat straw	0.3	128
Rotted sawdust	0.25	208
Raw sawdust	0.1	511
<i>Desperdícios domésticos</i>		
Lixo fresco	2.2	25

Pão	2.1	-
Potato tops	1.5	25
Papel	Nada	-

(b) Nitrogênio total

(c) carbono não pertencente a lignina

Fonte: adaptado de national academy of science, pag, 45

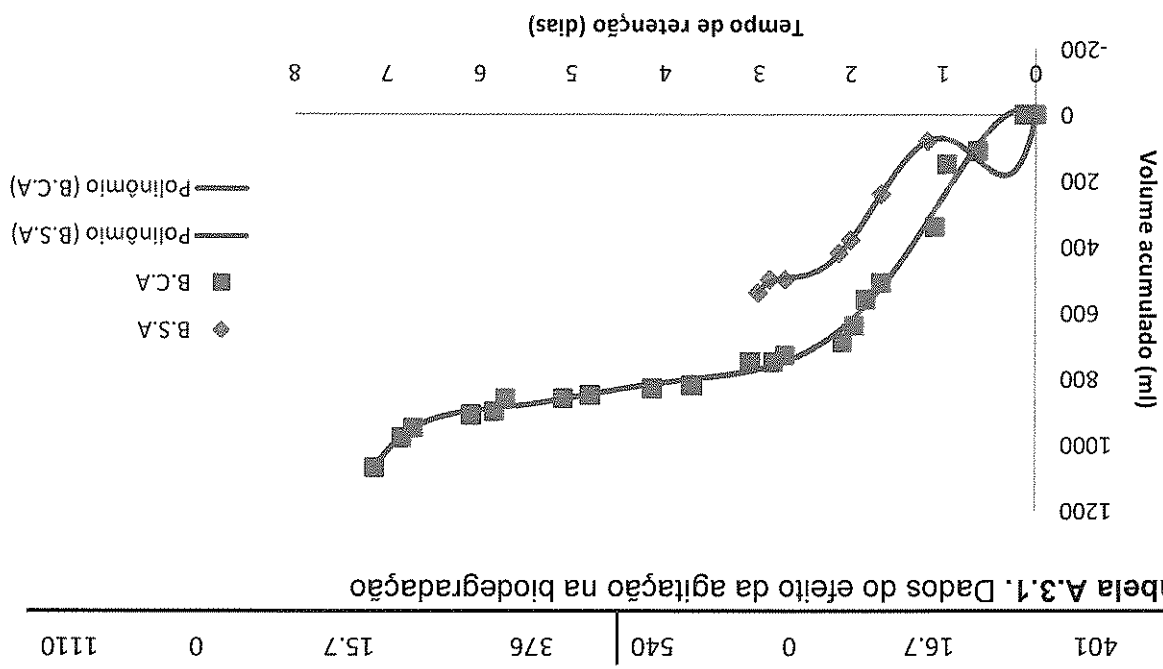
Tabela A2.2. Valor da matéria orgânica em carbono e nitrogênio

Matéria orgânica	N – total (% peso seco)	Relação C/N
Urina	16	1
Sangue	12	4
Fezes humanas	6	6 – 10
Urina humana	18	-
Esterco		
Aves	6.3	15
Ovino	3.8	-
Suíno	3.8	-
Equino	2.3	25
Bovino	1.7	18
Restos de culturas		
Gramma cortada	4	12
Alfafa	2.8	17
Palma de aveia	1.1	48
Blue grass	2.5	19
Casca de amendoim	-	36
Palha de trigo	0.5	150
Serragem	0.1	200 – 500
Soja	-	5
Semente de algodão	-	5

Nota: esta tabela representa uma média das medidas individuais de vários autores e deve ser usada apenas para aproximação

Biodigestão com agitação manual				Biodigestão com agitação			
Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0.0	0	0
28	1.2	80	80	3	0.1	0	0
40	1.7	160	240	15	0.6	110	110
48	2.0	140	380	23	1.0	40	150
51	2.1	40	420	26	1.1	190	340
65	2.7	80	500	40	1.7	170	510
69	2.9	0	500	44	1.8	50	560
72	3.0	40	540	47	2.0	80	640
75	3.1	0	540	50	2.1	50	690
90	3.8	0	540	65	2.7	40	730
93	3.9	0	540	68	2.8	20	750
99	4.1	0	540	74	3.1	0	750
114	4.8	0	540	89	3.7	70	820
124	5.2	0	540	99	4.1	10	830
140	5.8	0	540	115	4.8	20	850
147	6.1	0	540	122	5.1	10	860
162	6.8	0	540	137	5.7	0	860
165	6.9	0	540	140	5.8	40	900
171	7.1	0	540	146	6.1	10	910
186	7.8	0	540	161	6.7	40	950
189	7.9	0	540	164	6.8	30	980
196	8.2	0	540	171	7.1	90	1070
328	13.7	0	540	303	12.6	40	1110
339	14.1	0	540	314	13.1	0	1110
353	14.7	0	540	328	13.7	0	1110
363	15.1	0	540	338	14.1	0	1110
377	15.7	0	540	352	14.7	0	1110
387	16.1	0	540	362	15.1	0	1110

Tabela A.3.1. Dados do efeito da agitação na biodegradação



Biodegradação pela agitação manual intermitente

Com $R^2=0,99$

$$y = -11,61x^5 + 103,2x^4 - 433,6x^2 - 209,4x$$

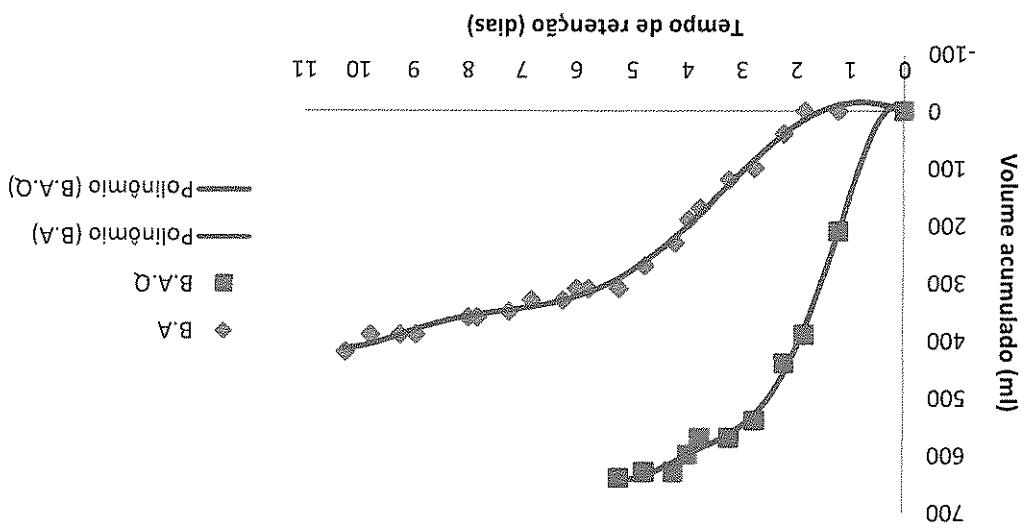
Biodegradação com agitação contínua

Com $R^2=0,99$

$$y = -874,6x^4 + 2567x^3 - 3032x^2 + 1306x$$

Tabela A.3.2. Efeito da temperatura na biodegradação

Biodegradação a temperatura ambiente				Biodegradação com aquecimento			
Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0	0.0	0
29	1.2	0	0	29	1.2	210	210
44	1.8	0	0	44	1.8	180	390
53	2.2	40	40	53	2.2	50	440
66	2.8	60	60	66	2.8	100	540
77	3.2	20	20	77	3.2	30	570
90	3.8	50	50	90	3.8	0	570
95	4.0	20	20	95	4.0	30	600
101	4.2	40	40	101	4.2	30	630
114	4.8	40	40	114	4.8	0	630
125	5.2	40	40	125	5.2	10	640
138	5.8	0	0	138	5.8	0	640
143	6.0	0	0	143	6.0	0	640
149	6.2	20	20	149	6.2	0	640
163	6.8	0	0	163	6.8	0	640
173	7.2	20	20	173	7.2	0	640
187	7.8	10	10	187	7.8	0	640
191	8.0	0	0	191	8.0	0	640
214	8.9	30	30	214	8.9	0	640
221	9.2	0	0	221	9.2	0	640
234	9.8	0	0	234	9.8	0	640
245	10.2	30	30	245	10.2	0	640
259	10.8	0	0	259	10.8	0	640
269	11.2	20	20	269	11.2	0	640
282	11.8	0	0	282	11.8	0	640
293	12.2	0	0	293	12.2	0	640
304	12.7	0	0	293	12.2	0	640



510	21.3	0	550
496	20.7	30	550
490	20.4	10	520
472	19.7	10	510
462	19.3	10	500
448	18.7	0	490
438	18.3	0	490
424	17.7	0	490
414	17.3	0	490
399	16.6	10	490
352	14.7	0	480
342	14.3	40	480
328	13.7	0	440
318	13.3	0	440

Biodegradação a temperatura ambiental

$$y = 0,387x^5 - 3,881x^4 + 13x^3 + 9,483x^2 - 32,93x$$

Com $R^2=0,99$

Biodegradação a temperaturas próximas de 35°C

$$y = 36,48x^4 - 201,2x^3 + 442,6x^2 - 125,5x$$

Com $R^2=0,99$

Tabela A.3.2.a. Efeito da temperatura na biodegradação

Biodegradação de Al				Biodegradação de Ap			
Tr(h)	Tr(dias)	Vd(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	Vd(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0.0	0	0
24	1.0	5500	5500	24	1.0	240	240
48	2.0	500	6000	48	2.0	40	280
72	3.0	300	6300	72	3.0	0	280
96	4.0	100	6400	96	4.0	0	280
120	5.0	0	6400	120	5.0	0	280
144	6.0	0	6400	144	6.0	0	280
168	7.0	0	6400	168	7.0	0	280
192	8.0	0	6400	192	8.0	0	280

Com $R^2=1$

$$y = 340x$$

Biodegradação a temperaturas entre os 57□59°C, para a amostra de C/N=14

Com $R^2=0,99$

$$y = -11,15x^2 + 87,4x^2 - 109,4x$$

Biodegradação a temperaturas entre os 57□59°C, para a amostra de C/N=19

Com $R^2=1$

$$y = 2000x^3 - 7100x^2 + 10800x$$

Biodegradação a temperaturas entre os 57□59°C, para a amostra de C/N=19

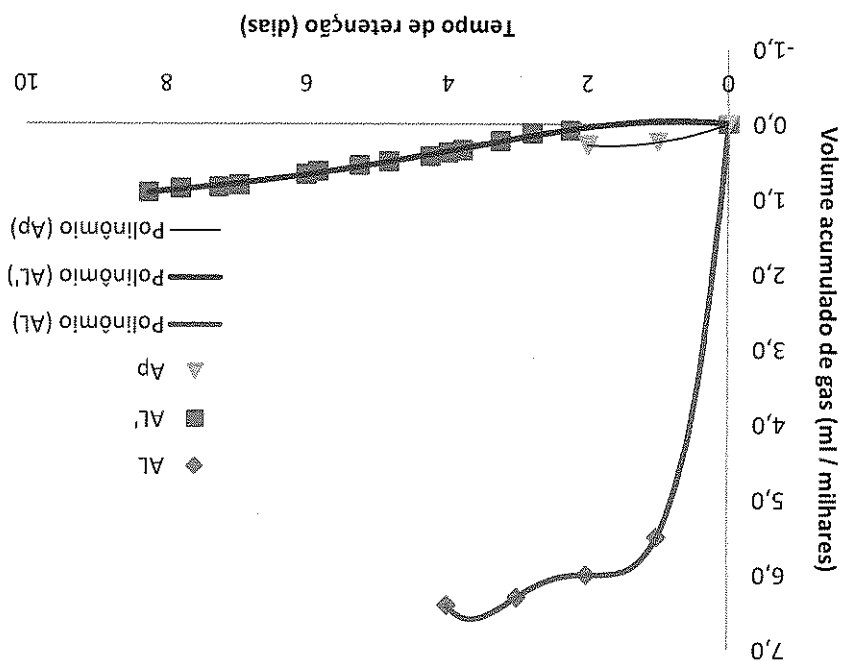
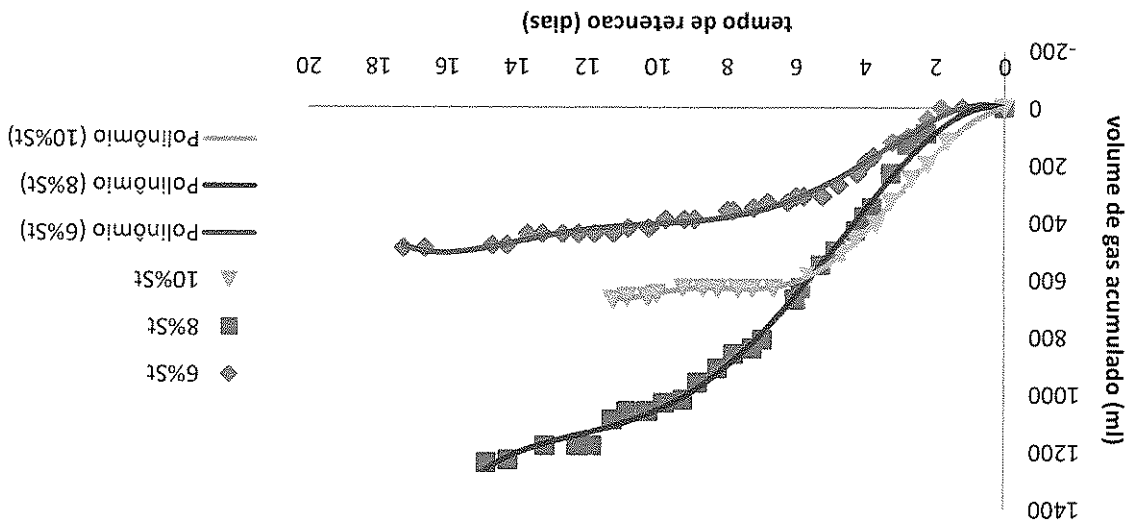


Tabela A.3.3. Efeito da concentração na biodegradação

Biodegradação a concentração de 6% st				Biodegradação a concentração de 8% st				Biodegradação a concentração de 10% st			
Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0.0	0	0	0	0	0	0
29	1.2	0	0	54	2.3	90	90	40	1.7	120	120
44	1.8	0	0	67	2.8	40	40	53	2.2	80	80
53	2.2	40	40	78	3.3	100	100	64	2.7	50	50
66	2.8	60	60	91	3.8	120	120	78	3.3	80	80
77	3.2	20	20	96	4.0	30	30	88	3.7	80	80
90	3.8	50	50	102	4.3	50	50	102	4.3	50	50
95	4.0	20	20	116	4.8	70	70	112	4.7	50	50
101	4.2	40	40	126	5.3	50	50	134	5.6	80	80
114	4.8	40	40	140	5.8	80	80	159	6.6	40	40
125	5.2	40	40	144	6.0	40	40	174	7.3	0	0
138	5.8	0	0	167	7.0	140	140	184	7.7	0	0
143	6.0	0	0	174	7.3	30	30	198	8.3	0	0
149	6.2	20	20	187	7.8	20	20	208	8.7	0	0
163	6.8	0	0	198	8.3	50	50	222	9.3	0	0
173	7.2	20	20	212	8.8	50	50	240	10.0	20	20
187	7.8	10	10	222	9.3	60	60	246	10.3	10	10
191	8.0	0	0	235	9.8	10	10	260	10.8	0	0
214	8.9	30	30	246	10.3	30	30	270	11.3	10	10
221	9.2	0	0	260	10.8	0	0	290	12.1	0	0
234	9.8	0	0	270	11.3	30	30	340	14.2	0	0
245	10.2	30	30	284	11.8	90	90	360	15.0	0	0
259	10.8	0	0	294	12.3	0	0	384	16.0	0	0
269	11.2	20	20	316	13.2	0	0	408	17.0	0	0
282	11.8	0	0	341	14.2	50	50				
293	12.2	0	0	356	14.8	10	10				
304	12.7	0	0	366	15.3	0	0				



604	25.2	40	610
540	22.5	20	570
520	21.7	0	550
510	21.3	0	550
496	20.7	30	550
490	20.4	10	520
472	19.7	10	510
462	19.3	10	500
448	18.7	0	490
438	18.3	0	490
424	17.7	0	490
414	17.3	0	490
399	16.6	10	490
352	14.7	0	480
342	14.3	40	480
328	13.7	0	440
318	13.3	0	440

Biodegradacao a 6% de sólidos totais

$$y = 0,437x^4 - 7,056x^3 + 44,93x^2 - 44,71x$$

Com $R^2=0,99$

Biodegradacao a 8% de sólidos totais

$$y = -4,589x^3 + 45,67x^2 - 28,60x$$

Com $R^2=0,99$

Biodegradacao a 10% de sólidos totais

$$y = 0,255x^5 - 2,502x^4 + 6,037x^3 + 20,93x^2 + 32,37x$$

Com $R^2=0,99$

Tabela A.3.4. Efeito da adição de inoculo na biodegradação

Biodegestão com 10% de inoculo				Biodegestão com 20% de inoculo				Biodegestão com 30% de inoculo			
Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	V(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0.0	0	0	0	0	0	0
16	0.7	170	170	16	0.7	160	160	16	0.7	790	790
40	1.7	270	440	40	1.7	260	420	40	1.7	690	1480
50	2.1	100	540	50	2.1	70	490	50	2.1	190	1670
66	2.8	130	670	66	2.8	60	550	66	2.8	660	2330
76	3.2	70	740	76	3.2	40	590	76	3.2	310	2640
92	3.8	30	770	92	3.8	0	590	92	3.8	390	3030
102	4.3	30	800	102	4.3	30	620	102	4.3	240	3270
116	4.8	20	820	116	4.8	0	620	116	4.8	370	3640
144	6.0	80	900	144	6.0	30	650	144	6.0	790	4430
164	6.8	90	990	164	6.8	10	660	164	6.8	480	4910
174	7.3	30	1020	174	7.3	40	700	174	7.3	250	5160

448	18.7	0	1340	448	18.7	0	880	448	18.7	0	6430
434	18.1	0	1340	434	18.1	0	880	434	18.1	0	6430
424	17.7	0	1340	424	17.7	0	880	424	17.7	0	6430
410	17.1	20	1340	410	17.1	0	880	410	17.1	0	6430
400	16.7	0	1320	400	16.7	0	880	400	16.7	0	6430
386	16.1	0	1320	386	16.1	0	880	386	16.1	0	6430
376	15.7	0	1320	376	15.7	0	880	376	15.7	0	6430
362	15.1	0	1320	362	15.1	0	880	362	15.1	0	6430
352	14.7	0	1320	352	14.7	0	880	352	14.7	0	6430
338	14.1	0	1320	338	14.1	0	880	338	14.1	0	6430
328	13.7	20	1320	328	13.7	20	880	328	13.7	90	6430
312	13.0	30	1300	312	13.0	30	860	312	13.0	320	6340
284	11.8	0	1270	284	11.8	0	830	284	11.8	0	6020
266	11.1	50	1270	266	11.1	40	830	266	11.1	0	6020
256	10.7	0	1220	256	10.7	0	790	256	10.7	0	6020
242	10.1	50	1220	242	10.1	30	790	242	10.1	160	6020
236	9.8	0	1170	236	9.8	0	760	236	9.8	150	5860
222	9.3	40	1170	222	9.3	0	760	222	9.3	250	5710
212	8.8	10	1130	212	8.8	10	760	212	8.8	10	5460
194	8.1	70	1120	194	8.1	50	750	194	8.1	200	5450
188	7.8	30	1050	188	7.8	0	700	188	7.8	90	5250

Com $R^2=0,99$

$$y = -34,87x^2 + 941,1x$$

Biodegradacao com 30% de inoculo adicionado

Com $R^2=0,99$

$$y = 5,589x^3 - 64,61x^2 + 334,4x$$

Biodegradacao com 20% de inoculo adicionado

Com $R^2=0,99$

$$y = 4,656x^3 - 55,25x^2 + 352,1x$$

Biodegradacao com 10% de inoculo adicionado

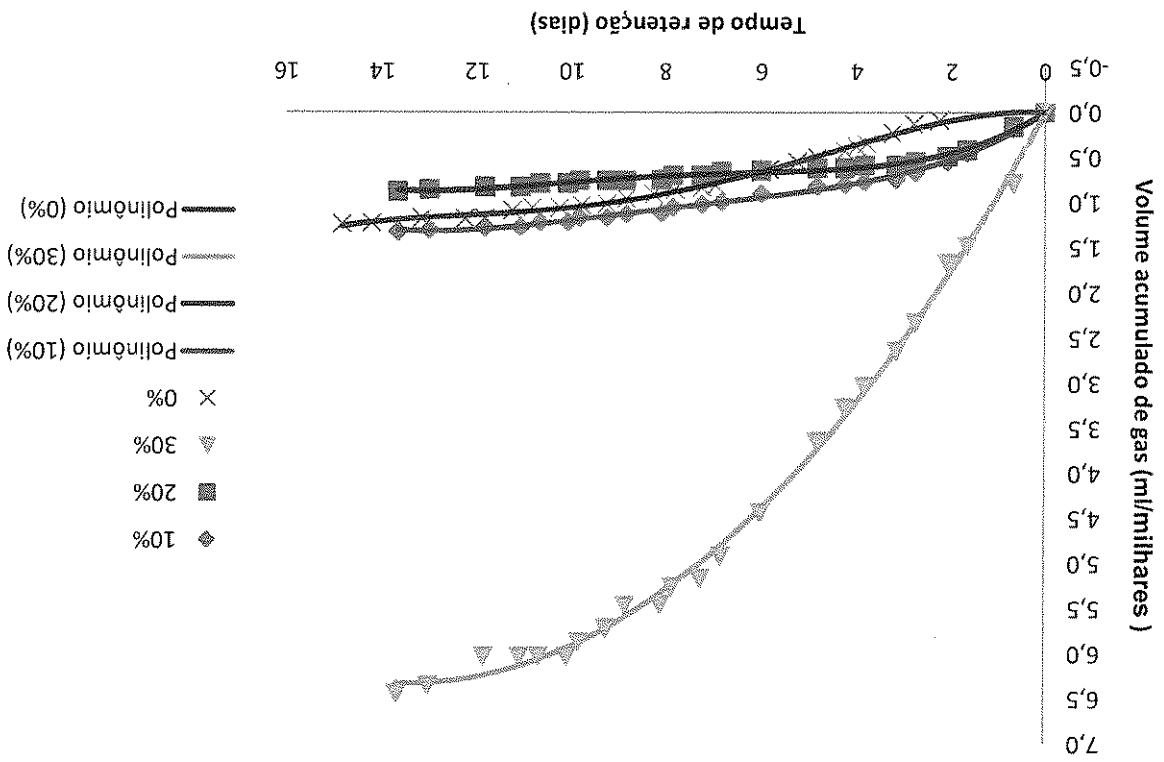
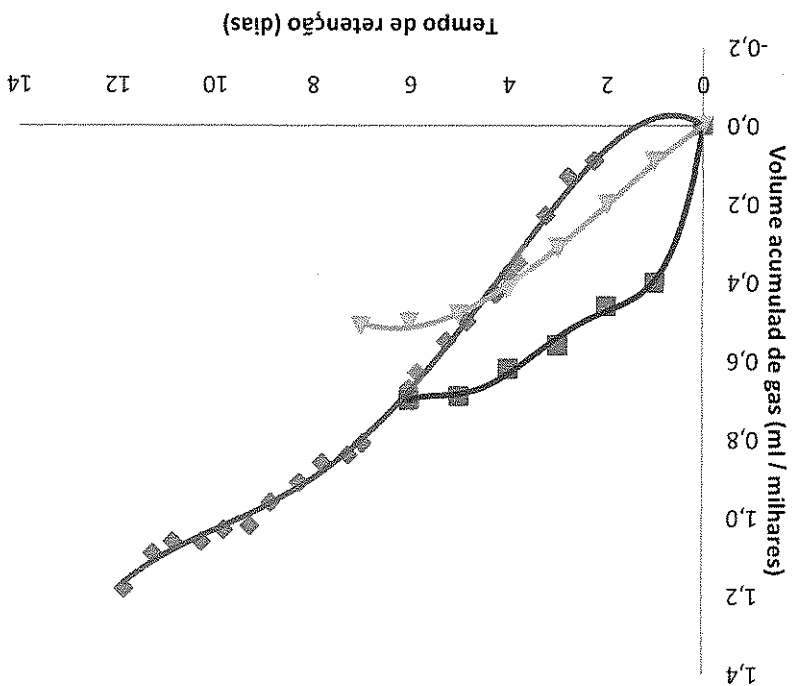


Tabela A.3.5. Efeito da razão C/N na biodegradação

Biodegradação com C/N = 30				Biodegradação com C/N = 40			
Tr(h)	Tr(dias)	Vd(ml)	Va(ml)	Tr(h)	Tr(dias)	Vd(ml)	Va(ml)
0	0.0	0	0	0	0.0	0	0
24	1.0	400	400	24	1.0	90	90
48	2.0	60	460	48	2.0	110	200
72	3.0	100	560	72	3.0	110	310
96	4.0	60	620	96	4.0	110	420
120	5.0	70	690	120	5.0	60	480
144	6.0	10	700	144	6.0	20	500
168	7.0	0	700	168	7.0	10	510
192	8.0	0	700	192	8.0	0	510
216	9.0	0	700	216	9.0	0	510
240	10.0	0	700	240	10.0	0	510
264	11.0	0	700	264	11.0	0	510
288	12.0	0	700	288	12.0	0	510



◆ C/N = 19
 ■ C/N = 30
 ▲ C/N = 40
 — Polinômio (C/N = 19)
 — Polinômio (C/N = 30)
 — Polinômio (C/N = 40)

Biodegradação a C/N=19

Com $R^2=0,99$

$$y = -8,13x^3 + 70,69x^2 - 81,21x$$

Biodegradação a C/N=30

Com $R^2=0,99$

$$y = -25,44x^4 + 167,9x^3 - 504,6x^2 + 755,2x$$

Biodegradação a C/N=40

Com $R^2=0,99$

$$y = 12,15x^2 + 85,28x$$